PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10-265524

(43) Date of publication of application: 06.10.1998

(51)Int.CI. C08F 12/24

C08F 8/00

C08F 20/06

C08F 20/12

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number: 10-017972 (71)Applicant: SHIN ETSU CHEM

CO LTD

(22)Date of filing: 14.01.1998

(72)Inventor: MOTOUMI KIYOSHI, WATANABE OSAMU, WATANABE

SATOSHI, NAGURA SHIGEHIRO, ISHIHARA TOSHINOBU

(30)Priority

Priority number: 09 26026

Priority date: 24.01.1997

Priority country: JP

(54) HIGH MOLECULAR COMPOUND AND CHEMICALLY AMPLIFYING POSITIVE TYPE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound useful as a more sensitive and high resolution resist material.

SOLUTION: This high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight has a repeating unit of the formula [R1 is H or methyl; R2 is a 1-8C alkyl; R3 is H; R4 is COOR5 (R5 is H, etc.); (x) is 0 or a positive integer; (y) is a positive integer; (p) and (q) are each a positive number; etc.], in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group

cm 付近にプロードな吸収が観察された。

NMR:反応後、29ppm付近のピークが消失し、27ppm付近のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が反応前の15%まで減少していた。又、生成したポリマーの酸価を測定した所、230KOHmg/gであった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、Mn=6200、Mw/Mn=1.12の単分散ポリマーであった。以上の事から、共重合反応は設定通り進行し、脱離反応時、ポリPTBSTセグメントのブトキシ基は予定通り完全に脱離したが、一方では、ポリt-BMAのエステル部分も殆どが加水分解され、設定通りのp-ヒドロキシスチレンセグメントと、t-BMAセグメントとからなるブロック共重合体は得られなかった。

11

【0031】比較例2

実施例3において、第3番目に加えた成分、ジシクロペンテニルメタクリレートを用いない他は、実施例3と同様に共重合~後処理を行い、Mn=21500、Mw/Mn=1.25の単分散ポリマーを得た。得られたポリマーを実施例3と同様にして脱離反応~後処理を行い、白色粉体状のポリマー6.2gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーの1Rを測定した所、890cm⁻¹の吸収が消失し、あらたに3300cm⁻¹付

近にプロードな吸収が観察され、また、1725cm のエステル由来の吸収が著しく減少してショルダーとな り、あらたに1700cm こにカルボン酸由来の吸収が 観察された。また、生成したポリマーの酸価を測定した 所、218KOHmg/gであった。また、生成したポ リマーについてGPCを測定した所、 M n = 1 2 9 00、Mw / Mn = 1. 25の単分散ポリマーであった。以上の事から、共重合反応は設定通りに進行し、脱離反 応において、ポリPTBMSTセグメントのプトキシ基 10 は予定通り完全に脱離したが、一方では、ポリーテトラ ヒドロピラニルメタクリレートセグメントのエステル部 分も殆どが加水分解され、設定通りのpーヒドロキシー α-メチルスチレン-スチレンセグメントと、テトラヒ ドロピラニルメタクリレートセグメントとからなるプロ ック共重合体は得られなかった。

[0032]

【発明の効果】単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより用意に分解してカルボン酸を生成する(メタ)アクリル20酸エステル類との共重合体であり、エキシマレーザーレジスト材料としての利用が期待される狭分散アルケニルフェノール系共重合体を得ることが出来た。

フロントページの続き

(72)発明者 松本 仁志

千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所內

(72)発明者 清水 豊

千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内

CH2 = C

$$R_1$$
 $CH_2 = C$
 R_3
 $CH_2 = C$
 $C=0$
 R_5

$$\begin{array}{c} R_{5} \\ (111) \\ R_{2} \\ \leftarrow CH_{2} - C \rightarrow \\ C=0 \\ C=0 \\ R_{4} \\ (V) \end{array}$$

$$CH_{2} = C$$

$$CH_{2} = C$$

$$CH_{2} = C$$

$$CH_{2} - C$$

$$CH_{2} - C$$

$$CH_{2} - C$$

$$CH_{3} - C$$

$$CH_{2} - C$$

$$C = 0$$

$$CH_{5}$$

(VI)

[Claim]

[Claim 1] An narrow dispersed alkenyl phenol system copolymer consisted of the structural units expressed by a general formula (I), a general formula (II), and a general formula (III)

$$\begin{array}{c} R_2 \\ -\leftarrow CH_2-C \rightarrow - \\ C=0 \\ 0 \\ R_4 \end{array}$$

general formula (IV),

$$CH_2 = C$$

$$CR_6$$

(wherein R1 is a hydrogen atom or a methyl group, and R6 is an alkyl group having 1 to 6 carbons.) is polymerized or copolymerized with vinyl aromatic compound, and subsequently is copolymereized in block with (metha)acrylic acid alkyl ester expressed by a general formula (V),

(wherein R2 is a hydrogen atom or a methyl group independently respectively, and R4 is optionally substituted alkyl group having 1 to 12 carbons, or heterocyclic group and, subsequently is copolymerized in block with (metha)acrylic acid alkyl ester expressed by a general formula (VI),

(wherein R3 is a hydrogen atom or a methyl group independently respectively, and R5 is optionally substituted alicyclic group having 7 to 15 carbons, or alkyl group having said alicyclic group.), then the saturated aliphatic protective group in a general formula (IV) is removed.

特開平 10-265524

(43)公開日 平成 10年(1998)10月6日

(51) Int. Cl. *	减别混号	庁内整理番号	F I				技術表示箇所
COSF 12/24			CO8F 12/	24			
8/00			8 -	00			
20/06			26 /	06			
20/12			207	12			
G03F 7/039	601		G03F 77	039	601		
		審査請求	未請求 請求	項の数	11 F D	(全 78頁)	最終質に続く
(21)出順番号	・ ・ 特順平 10・17972		- : · - : (71)出順人	 0000	02060		
	19/200		İ	信越	化学工業株式	代会社	
(22)出版日	平成 10年(1998)1月	月 14日	1	東京	都千代田区。	大手町二丁目	6番1号
(22)(II MA (1)	1 40		! (72)発明者	本海	濟		
(31)優先権主張番号	特顧平 9・26026		1	新編	県中頸城郡	所城村大字西?	福島 28-1
(32)優先日	平9 (1997)1月24	161		信獻	化学工業株:	式会社合成技术	南研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)		; (72)発明者	渡辺	12		
				新潟	県中頸城郡!	面城村大字西:	福島 28 1
			į	信越	化学工業株:	式会社台成技	烯研究所内
			(72)発明+	1 渡辺	B :		
				新潟	県中頸城郡!	頸城村大字西	福島 28-1
			ı	信趣	化学工業株	式会社合成技	術研究所内
			(74)代理》	. 弁理	t: 小島	隆司 (外	1名)
							最終質に統ぐ

(54) 【発明の名称】高分子化合物及び化学増幅ポジ型レジスト材料。

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 式(1)の繰り返し単位を有する高分子 化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基 の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、機 りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一 部とアルケニルエーテル化合物との反応により得られる 分子内及び/又は分子間でC 〇- C 基を有する架構基

【効果】 - 感度、解像性、プラズマエッチング耐性、レジストパターンの耐熱性に優れ、パターンがオーバーハ

により架橋され、上記酸不安定基と架橋基との合計量が 式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル 基の全体の 0 ~ 8 0 ギル%である M w 1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 の高分子化合物。(R - 『は日又はCH , 、 R 』 はアルキル基、R 』は日、R 『はエステル基、又は R 』と R * は結合して - C O O C O ~ となる。x + y ≦ 5 、 p + q = 1 、0 < q ≠ (p + q) ≤ 0 . 9。)

(1)

ング状になりにくく、寸法制御性に優れている。

[0081] Moreover, in order to obtain the above-mentioned high molecular compound of mono dispersion especially although it can carry out using a well-known living anionic initiator when manufacturing the high molecular compound of this invention by living anionic polymerization, it is desirable to use an organometallic compound also in a living anionic initiator. As the above-mentioned organometallic compound, organic alkali metal, such as n-butyl lithium, sec-butyl lithium, tert-butyl lithium, sodium naphthalene, a naphthalene potassium, anthracene sodium, alpha-methyl-styrene tetramer disodium, a cumyl potassium, and cumyl cesium, etc. is mentioned, for example. In addition, the addition of a living anionic initiator is calculated from the relation of design molecular weight (the number of mols of = monomer weight / initiator).

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記・般式、1 下で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びイ又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及びイ又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル

1

(式中、R * は水素原子又はメチル幕を示し、R * * は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R * は水素原子、R * は・C ○ ○ R * * (R* は水素原子 又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基) 又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非関換のフェニル基を示す。或いは、R * * とR**は互いに結合し C ○ ○ C ○ となっていてもよい。 x は 0 又は正の整数、 y は正の整数であり、 x * y ≦ 5 を満足する数であり、 p 、 q は正の数であり、 p * q ・q ・ 1、0 < q ○ * (p + q) > ○ ○

【顧求項2】 「下記一般式(2)で示される繰り返し単

9を満足する数である。)

$$\begin{array}{c|c} R^1 & R^1 \\ \hline -(ClI_2C)_{pl} & -(ClI_2C)_{p2} \\ \hline R^2_x & R^2_x & (OlI)_n \\ \hline \end{array}$$

(式中、Rは水酸基又はOR 「基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R 「は水素原子又はメチル基を示し、R がは炭素数1~8の面鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R がは水素原子又は炭素数1~8の面鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R がは互いに結合し、COOCO→となっていてもよい。R がは酸千安定基を示す。xはO又は正の整数、yは正の整数である。k、mはO又は正の整数、nは正の整数である。k、mはO又は正の整数である。p 1、p 2は正数、q 1、q 2はO又は正数であるが、q 1 と q 2 が同時にOとなることはなく、かつO∈p 1 × (p 1 + p 2 + q 1 + q 2) < 0.8、

化合物との反応により得られる分子内及びご又は分子間で(一〇一〇基を行する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均〇千ル%を超え8〇千ル%以下の割合である重量平均分子量1、〇〇〇一5〇〇、〇〇〇の高分子化合物。 【化1】

(1)

位を有する高分子化合物のRで示されるフェノ・ル性水酸基及び、又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーデル化合物もしくはハロゲン化アルキルエ、デル化合物との反応により得られる分子内及び之又は分子関でCO一C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノの一、水性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0千ル%を超え80千ル%以下の割合である振量平均分子量1、000~500、000の請求項1記載の高分子化合物。

【化2】

 $0 8 、 <math>p \ 1 + p \ 2 + q \ 1 + q \ 2 - 1$ を満足する数である。)

【請求項3】 下記・般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノ・ル性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(4 a)又は(4 b)で、おされるC O C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000〜500,000の請求項2記載の高分子化合物。

【化3】

(3)

[(式中、Rは水酸基又はOR を示し、R は水素原子 又はメチル基を示し、R 1は炭素数1~8の直鎖状、分 岐状又は環状アルキル基を示す。R 'は水素原子、R'は - C O O R ° (R *は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~ 5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換 された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R 'と R'は互いに結合し一COOCO-となっていてもよ い。R は下記一般式(5)で示される基、下記一般式 (6) で示される基、炭素数4~20の3級アルキル 基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリ ル基又は炭素数4~20のオキソアルキル基である。p

00. 8, 0(2) < 0.8, 0 < (p11+p12+q2) / (p11+p12+p2+q1+q2) < 0.8, p11+p 12+p2+q1+q2=1を満足する数である。xは 0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≦5を満 足する数である。k、mはO又は正の整数、nは正の整 数であり、 k + m + π ≦ 5 を満足する数である。) 20 【化4】

10 11、p12、p2は正数、q1、q2は0又は正数で

あるが、q1とq2が同時に0となることはなく、かつ

(式中、R'、R'は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R R[®]とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R'、R"は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレ ン基を示す。R "は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状 のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。A は、c価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和 炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、

(R'*、R'1は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分 ស状もしくは環状のアルキル基を示し、R 12は炭素数1 ~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を

これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またそ の炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボ キシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されて いてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は -NHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の 整数である。)

【化5】

(5)

(6)

示し、R '*とR ''、R '*とR ''又はR ''とR ''とは環を 形成していてもよく、環を形成する場合、R '*、R'1、 50 R¹1はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のア

ς

ルキレン基を示す。 R 「1 は炭素数4 - 20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1 - 6のトリアルキルシリル基、炭素数4 - 20のオキソアルキル基又は上記・般式 / 5; で示される基を示す。 a は 0 - 6の整数である。[]

$$R'$$
 $-C - (O - R^9)_{e} O - \Lambda' [-O - (R^9 - O)_{e} - C - \frac{1}{12} - \frac{1}{12} - C - \frac{1}{12} - \frac{1}{12} - C - \frac{1}{12} - \frac{$

$$\begin{array}{ccc}
R^{1} & & R^{1} \\
-(CH_{2}C)_{p} & & -(CHC)_{q} \\
R^{2}_{x} & & R^{3} & R^{4}
\end{array}$$

(式中、R 1 、R 3 、R 4 、R 4 、x、y、p、q はそれぞれ上配と同様の意味を示す。)

【請求項7】 要に、(E):溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項5又は6記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項8】 更に、(F):添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項5万至7のいずれか1項配載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項9】 更に、「G」:添加剤として分子内に C COOHで示される基を有する芳香族化合物を配合 したことを特徴とする請求項5乃至8のいずれか「項記 載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項10】 更に、(H):紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする請求項5万至9のいずれか1項記載

【化6】

(4 a''')

(4 b' ' ')

【請求項5】 (A):有機溶剤

(B):ペース樹脂として請求項1、2、3又は4記載 の高分子化合物

7C):酸発生剤

20 を含有してなることを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に、(D):(B)成分とは別のペス制能として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びご又はカルボキシル基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3、000~300、000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項5記載の化学増幅ボジ型レジスト材料。

30 【化7】

(1)

の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項1.1】 関に、(1):アセチレンアルコール 誘導体を配合したことを特徴とする請求項5.万至1.0の 40 いずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が更に分子内及びパスは分子間でで…0 C基を有する架橋基により架橋されていることを特徴とし、ペース樹脂としてレジスト材料に配合すると、露光前後のアルカリ溶解コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超し51製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポ50 ジ型レジスト材料を与える高分子化合物及びこの高分子

化合物を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの 微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠集外線リソグラフィーが有望視されている。遠集外線リソグラフィーは、0.5μm以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリー4-tertープトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内にtertープトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tertープチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基合有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が根案されている。

【0006】更に、特開平6-100488号公報には、ポリ[3,4-ピス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,4-ピス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン]、ポリ[3,5-ピス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】しかしながら、これらレジスト材料のベース樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基がtertープチル基、tertープトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、空気中の塩基性化合物と反応して失活する結果、酸不安定基の分解が起こりにくくなり、そのレジスト材料のパターン形状がTートップ形状になり易い。一方、エトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、空気中の塩基性化合物の影響は少ないが、露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという欠点を有したり、側鎖に富高い基を有

しているので、耐熱性が下がったり、感度及び解像度が 満足できるものではないなど、いずれも問題を有してお り、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このた めこれら問題の改善が望まれる。

【0008】また、より高い透過性及び基板への密着性の実現と基板までの裾引き改善のため(メタ)アクリレートでの共重合体を使用したレジスト材料も報告されているが(特開平8-146610号公報)、この種のレジスト材料は耐熱性に問題があった。

10 【0009】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、ブラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物及び該高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本 20 発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結 果、後述する方法によって得られる重量平均分子量が 1,000~500,000である分子内及び/又は分 子間でC-0-C基を有する架橋基により架橋された1 種又は2種以上の酸不安定基を有する下記の新規高分子 化合物が、これをベース樹脂として用い、これに酸発生 剤等を添加した化学増幅ポジ型レジスト材料、特に酸発 生剤に加え、溶解制御剤を配合した化学増幅ポジ型レジ スト材料やこれに塩基性化合物を更に配合した化学増幅 ポジ型レジスト材料とした場合、レジスト膜の溶解コン 30 トラストを高め、特に露光後の溶解速度を増大させるこ と、更に、分子内に≡C−COOHで示される基を有す る芳香族化合物を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料 がレジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上で のエッジラフネスを改善させること、また、アセチレン アルコール誘導体を配合することにより、塗布性、保存 安定性を向上させ、高解像度、露光余裕度、プロセス適 応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であ り、超LSI用レジスト材料として非常に有効であるこ とを知見した。

40 【0011】即ち、本発明は、下記の高分子化合物を提供する。

[1] 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不

50 安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノー

9

ル性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル等を 超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,0 00~500,000の高分子化合物

(式中、R「は水素原子又はメチル基を示し、R 」は炭素数1~8の面鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R 「は水素原子、R 」は「COOR」(R 」は水素原子、R 」は「COOR」(R 」は水素原子又は炭素数1~8の面鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R 」とR は互いに結合し「COOCO一となっていてもよい。又は0又は正の整数、又は正の整数であり、又+y≤5を満足する数であり、p、qは正の数であり、p+q 1、0 < q 2 (p+q) 20、9を満足する数である。)

【0013】[11] 下記一般式(2) で示される繰り

(式中、Rは水酸基又はOR *基を示し、少なくとも1 個は水酸基である。R 「は水素原子又はメチル基を示 し、R「は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のア ルキル葛を示す。 R 「は水素原子、 R 「は~ C O O R ³ (R³は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状も しくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル 基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非 ■換のフェニル幕を示す。或いは、R **とR *は互いに結 合し- COOCO となっていてもよい。R 1は酸不安 定基を示す。xはO又は正の整数、yは正の整数であ り、x + y ≦ 5を満足する数である。k 、mは 0 又は正 の整数、nは正の整数であり、k+m・n 5 5を満足す る数である。p1、p2は正数、41、42は0又は正 数であるが、g1とg2が同時に0となることはなく。 かつ0<p1/ (p1+p2+q1+q2)<0.8、 0

[0012] [化8]

(1)

6 返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノル性水酸基及び「又はカルボキンル基の一部とアルケニルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び。又は分子間でC O C基を行する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0 イル光を組え80イル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の[1]記載の高分子化合物。

(p1+q2) イ (p1+p2+q1+q2) イロ.8、p1+p2+q1+q2-1を満足する数である。)

【0015】 [111] 下記一般式(3) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び / 又はカルボキシル基の一部の水業原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(4 a) 又は(4 b) で示されるC O C基を有する架橋基により分子内及び // 又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1) におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0千ル%を超え80モル%以下の割合である飛量平均分子量1、0040~500,000円11] 配載の高分子化合物。

【の016】 【化10】

(3)

11、p12、p2は正数、q1、q2は0又は正数で

あるが、q1とq2が同時に0となることはなく、かつ 0

0. 8, 0

2) < 0.8, 0 < (p11+p12+q2) / (p1

 $1 + p \; 1 \; 2 + p \; 2 + q \; 1 + q \; 2 \,) \; < 0 \; . \; \; 8 \; , \; \; p \; 1 \; 1 + p \;$

12+p2+q1+q2=1を満足する数である。x、

y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

[(式中、Rは水酸基又はOR 「を示し、R」は水素原子 10 ル基又は炭素数 $4\sim2$ 0のオキソアルキル基である。 p又はメチル基を示し、R 「は炭素数1~8の直鎖状、分 岐状又は環状アルキル基を示す。 R 1は水素原子、R1は - C O O R ' (R 'は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖 状、分岐状もしくは環状のアルキル基) 又は炭素数1~ 5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換 された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R 'と R'は互いに結合し-COOCO-となっていてもよ い。R は下記一般式(5)で示される基、下記一般式 (6) で示される基、炭素数4~20の3級アルキル 基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリ

[0017]

(式中、R 、R は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R 'と R[®]とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R'、R は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレ ン基を示す。 R *は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状 のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。A は、c価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和 炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、

(R¹°、R¹¹は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分 岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R ''は炭素数1 ~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を 示し、R '*とR''、R'*とR''又はR''とR''とは環を 50 ル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシ

これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またそ の炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボ キシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されて いてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は - NHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の 整数である。)

[0018] 【化12】

(5)

(6)

形成していてもよく、環を形成する場合、R 1, R 1, R 1, R¹はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のア ルキレン基を示す。R 11は炭素数4~20の3級アルキ

リル基、炭素数 4 ~2 0のオキソアルキル幕又は上記 ご 般式(5)で示される幕を示す。 a は 0 ~6 の整数であ ス、)。

【0 0 1 9】 {1 V} 一般式 (4 a) 又は : 4 b * で示されるC O (基を有する架構基が、下記一般式 (4

(式中、R'、R'は水素原子又は炭素数1~8の値額状、分岐状又は環状のアルキル基を示す、又は、RR'とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR'、R'は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R'は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、プルキルトリイル基、アルキルデトライル基、炭素数6~30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは一CO O 、一NHCO O 又は NHCONH を示す。c'は2~4、c'は1~3の整数である。

〔V〕(A):有機溶剂

(式中、 $\mathbf{R}^{(1)}$ 、 $\mathbf{R}^{(2)}$ 、 $\mathbf{R}^{(3)}$ 、 $\mathbf{R}^{(3)}$ 、 \mathbf{X} 、 \mathbf{y} 、 \mathbf{p} 、 \mathbf{q} はそれぞれ上配と同様の意味を示す。)

【0023】 [VII] 更に、(E) :溶解制御剤を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。 [VIII] 更に、(F):添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

「[X]更に、(G):添加剤として分子内に「C □ C O O B で示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[X]更に、(H):紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[X1] 更に、(1):アセチレンアルロール誘導体を

a''') 又は(4 b''') で示される(1 1 1)起

【0020】 【化13】

截の高分子化合物。

(4 a''')

(4 b' ' ')

(B):ペース樹脂として上記[1]、(T1)、(J

(C): 養発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジス 20 ト材料。

【0021】(VI)更に、(D):(B)成分とは別のペース樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びデ又はカルボキシル基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0千ル%以上80モル%以下の割合で部分置換した電量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

[0022]

30 【化14】

(1)

配合したことを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材 料。

40 【0024】ここで、上記のような高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、この高分子化合物は、特にC-O-C基を有する架橋基によって架橋されているため、溶解阻止性が大きく、露光後の溶解コントラストも大きいという利点を有している。

【0025】即ち、側鎖にアルコキシアルキル基が単独 に付加したポリマーの場合、弱い酸により脱離反応が進 行することからTートップ形状にはなり難いが、上述し たように酸に対して敏感であるために鬱光から加熱処理 までの時間軽適に伴ってパターン形状が著しく知るとい 50 う欠点がある。また、アルカリに対する溶解阻止効果が リオール、ポリオール化合物等)が生成されるが、その 親水性基によりアルカリ現像液との親和性が向上し、結 果として高解像度化が達成できる。

16

低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点を有するものである。一方、フェノール性水酸基の側鎖をτertープトキシカルボニル基で保護したポリマーの場合、これをレジスト材料に配合すると、アルカリ溶解阻止性は良くなり、低置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い酸を発生させる酸発生剤が必要であり、そのような酸を使用すると上述したようにTートップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0029】更に、レジスト材料を設計するに当たり、 酸発生剤、添加剤の選択及び添加量の設定により、様々 なアルカリ溶解速度の高分子化合物を必要とし、更にそ の高分子化合物の製造の再現性が要求されるが、上記高 分子化合物を用いることにより酸不安定基及び架橋基の 選択の制約及び置換基比率の制約を受けずに設計するこ 10 とが可能である。

【0026】このようなポリマーに対して、上述したようにフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応によって得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基で架橋させた高分子化合物を用いたレジスト材料は、主鎖に(メタ)アクリレート単位を含み、側鎖をアセタール基で保護したポリマーにおける耐熱性が低いという欠点、1ertープトキシカルボニル基で保護したポリマーにおけるT-トップ形状を形成し易いという欠点を解消するものである。

【0030】即ち、上記高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、Tートップ形状になり易い、パターン形状が翻る、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、レジスト腹の溶解コントラストを高めることが可能であり、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性、再現性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料となるものである。

【0027】一方、本発明の高分子化合物の効果として、本発明の高分子化合物は酸に不安定であるC-O-C基を有する架橋基によって架橋され、酸不安定基によって保護されているため、レジスト膜の未露光部における重量平均分子量及びアルカリ現像液に対する溶解性が変化することはないが、レジスト膜の露光部の重量平均分子量は、発生した酸による分解を経て、更には酸不安定基の脱離を伴って架橋基及び酸不安定基によって保護する前のアルカリ可溶性ベース樹脂の重量平均分子量に戻るため、アルカリ溶解速度が未露光部に比べ大きく増大することから溶解コントラストを高めることができ、結果として高解像度化が達成できるものである。

20 【0031】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の新規高分子化合物は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が、更に分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されている重量平均分子量が1,000~500,000の高分子化合物である。

【0028】また、C-O-C基を有する架橋基が酸に よって分解されると、アルコール化合物(ジオール、ト 【0032】上記高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノー30 ル性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物である。

[0033] 【化15】

【0034】ここで、R 'は水素原子又はメチル基を示し、R 'は炭素数1~8、好ましくは1~5、より好ましくは1~3の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、nープチル基、イソプチル基、 tertープチル基、シクロペキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。R 'は水素原子、R 'は一COOR' (R'は水素原子又は炭

(1)

1~2であることが好ましい。 p 、 q は正の數であり、 p + q × 1 、0 < q // (p + q) ≦ 0 、9 を満足する数

【0035】本発明の高分子化合物は、具体的には、下 記一般式(2)で示される繰り返し単位を存する高分子。 化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び/又はカ ルポキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしく

(式中、Rは水酸葛又はOR * 幕を示し、少なくとも) 個は水酸基である。R は水素原子又はメチル基を示 し、R¹は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のア ルキル基を示す。R 「は水素原子、R 「は一COOR ~(R~は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状も しくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル 基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非 ■換のフェニル基を示す。或いは、R → *とR *は互いに結 合し一〇〇〇〇〇 となっていてもよい。R は酸不安 定基を示す。 x は 0 又は正の整数、 y は正の整数であ り、x+y ≤ 5 を満足する数である。k 、m は 0 又は正 の整数、nは正の整数であり、k+m+n≦5を満足す る数である。p1、p2は正数、41、42は0又は正 数であるが、q1Eq2が同時に0Eなることはない。 p 1 + p 2 - p、q 1 ・q 2 ・q であり、0 < p 1 / (p + p + 2 + q + 1 + q + 2) < 0, 8 < 0 < p + 2 > (p + q + 2) < 0

(R'*、R')は水素原子又は炭素数1、8、好ましくは $1\sim 6$ 、より好ましくは $1\sim 5$ の直鎖状、分岐状もしく は顕状のアルキル基を示し、R $^{-17}$ は炭素数 $1\sim 1.8$ 、好 ましくは1、10、より好ましくは1~8の酸素原子等 のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 R 「とR''、R''とR''又はR''とR''とは順を形成し ていてもよく、職を形成する場合、R '*、R ''、R ''は それぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10、より好 ましくは1、8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示 す。R「は炭素数4~20、好ましくは4~15、より 好ましくは4~10の3級アルキル基、各アルキル基の 炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~2 0、好ましくは4~15、より好ましくは4~10のオ

はハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得

られる分子内及び『又は分子間で€…○ ○基を有する 架橋基により架橋されている高分子化合物とすることが できる。

[0036] 【他 1 6 】

 $1 + p \cdot 2 + q \cdot 1 + q \cdot 2 + < 0$. 8. 0 < (p 1 + q 2) <(p1+p2+q1+q2)<0.8,p1+p2+q1+q2-1を満足する数である。なお、p. qはL記の通りである。)

【0037】ここで、R 、 R ¹の具体例、及び y の好適 範囲は上述した通りであり、nは1、2、mは0~1で 20 あることが好ましい。

【0038】上記フェノール性水酸基の水素原子と置換 される酸不安定基或いは R 「の酸不安定基としては、種 々選定されるが、特に下記式(5)、(6)で示される 碁、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の 炭素数が1~6のトリアルキルシリル基又は炭素数4~ 20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

[0039]

【化17】

(5)

(6)

キソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示 す。 aは0~6の整数である。)

40 【0040】R ***、R***の炭素数1~8の直鎖状、分岐 状もしくは環状のアルキル基としては、R で説明した ものと同様の基が挙げられる。

【0041】R ごとしては、直鎖状、分岐状又は環状の アルキル基、フェニル基、pーメチルフェニル基、p エチルフェニル基、p メトキシフェニル基等のアルコ キシ世換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベ ンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これら の基に酸素原子が介在した或いは炭素原子に結合する水 素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素 50 原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示さ

れるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

[0042]

【化18】

-(CH₂)₄OH

-(CH₂)₂O(CH₂)₃CH₃

-(CH₂)₂O(CH₂)₂OH

-(CH₂)₆OH

$$-CH_2$$
 O

【0.043】また、 R^{-11} の炭素数 $4\sim20$ の3級アルキル基としては、tert-ブチル基、<math>1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0044】各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルーtertープチル基等が挙げられ、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3ーオキソシクロヘキシル基、下記式で示される基等が挙げられる。

[0045]

【化19】

$$R^7$$
 R^7 $C - C - (C - R^8)_d C - A [-C - (R^8 - C)_d - C]_c$ R^8

(式中、R'、R"は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R"とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR'、R"は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R"は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。Aは、c価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基(好ましくは炭素数1~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素

-\(\frac{1}{2}\) H.C\(\frac{1}{2}\)

【0046】上記式(5)で示される酸不安定基とし て、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エ トキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イ ソプロポキシエチル基、1-n-プトキシエチル基、1 ーイソプトキシエチル基、1-sec-プトキシエチル 10 基、1-tert-プトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、 1 - シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル 基、エトキシプロピル基、1-メトキシー1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直 鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフラニ ル基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等 が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、プトキシエ チル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記 式(6)の酸不安定基として、例えば tertープトキ 20 シカルボニル基、tert-プトキシカルボニルメチル 基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-ア ミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカ ルポニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカ ルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカ ルポニルメチル基等が挙げられる。

【0047】更に、上記C-O-C基を有する架橋基としては、下記一般式(4a)又は(4b)で示される基を挙げることができる。

[0048]

【化20】

(4b)

数6~30のアリーレン基)を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B はーCO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。 c は 2~8、 c' は 1~7 の整数である。)

【0049】ここで、炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上述したものと同様のものを例示することができる。なお、Aの具体例は後述す

50 る。この架橋基(4 a)、(4 b)は、後述するアルケ

ニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0 0 5 0】架橋基は、上記式(4 a)、(4 b)ので、の値から明らかなように、2 価に限られず、3 価へ8 価の基でもよい。例えば、2 価の架橋基としては、ト

$$\begin{matrix} R' & R' \\ -C - O - R^a - B - A - B - R^a - O - C - C \\ R^a & R^a \end{matrix}$$

なお、好ましい架橋基は下記一般式(4 a ' ' ') 又は (4 b ' ' ') である。

(式中、R * は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R * とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R * 、R * は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R * は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~5の整数である。A * は、c * ・ 値の炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のア

[0051] 【化21]

(4 a')

(4 b')

(1a'')

(4 b' ')

[0052] [化22]

(4 a' ' ')

(4 b' ' ')

ルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル 基、炭素数 6 ~ 3 0 のアリーレン基を示し、これらの基 はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子 に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、 アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよ い。 B は C O = O 、 - N H C O = O 又は = N H C 50 O N H を示す。 c 1 は 2 ~ 4 、 c 1 1 は 1 ~ 3 の

整数である。)

【0053】本発明に係る高分子化合物としては、具体 的な例として、下記一般式(3)で示される繰り返し単 位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水 酸基の水素原子がとれてその酸素原子が上記一般式 (4)

a) 又は(4b) で示されるC-O-C基を有する架橋 基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分 子化合物を挙げることができる。

24

[0054]

【化23】

(3)

(式中、Rは水酸基又はOR *を示し、少なくとも1個 は水酸基である。R 「は水素原子又はメチル基を示し、 R²は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル 基を示す。R 'は水素原子、R 'は-COOR' (R'は水 素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状 のアルキル基) 又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲ ン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェ ニル基を示す。或いは、R 'とR'は互いに結合し-CO OCO-となっていてもよい。R 'は下記一般式 (5) で示される基、下記一般式(6)で示される基、炭素数 4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1 ~6のトリアルキルシリル基又は炭素数4~20のオキ

(R¹¹、R¹¹は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分 岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R 17は炭素数1 ~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を 示し、R ' ' と R ' ' 、 R ' ' と R ' ' 又は R ' ' と R ' ' とは 職を 形成していてもよく、環を形成する場合、R '*、R''、 R17はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のア ルキレン基を示す。R 11は炭素数4~20の3級アルキ ル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシ リル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一 般式(5)で示される基を示す。aは0~6の整数であ

ソアルキル基である。pl1、p12、p2は正数、q 1、q2は0又は正数であるが、q1とq2が同時に0 となることはない。 p 1 1 + p 1 2 = p 1 であり、 p 1 11/(p11+p12+p2+q1+q2)<0. 20 8. 0

<0.8, 0<(p11+p12+q2)/(p11+p12+p2+q1+q2) < 0. 8, p11+p12+p2+q1+q2=1を満足する数である。 $x \times y$ 、 k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

[0055]

[(t, 2 4]

(5)

(6)

る。)

[0056] CCT. R. R. 1~R11, b. x. y. k、m、n、aの具体例、好適範囲は上記の通りであ

【0057】p11、p12、p2、q1、q2は上述 40 した数を示すが、より好ましくは、p11、p12、p 2、 q 1、 q 2の値は下記の通りである。

[0058]

【数1】

23

$$0 < \frac{p11}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.4, \quad \text{(4)} : 0.002 < \frac{p11}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.2$$

$$0.4 < \frac{p12}{p11+p12+p2-q1+q2} < 0.8, \quad \text{(4)} : 0.5 \le \frac{p12}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.7$$

$$0 < \frac{p2}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.6, \quad \text{(4)} : 0.1 \le \frac{p2}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.4$$

$$0 < \frac{q1}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.5, \quad \text{(4)} : 0 < \frac{q1}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.3$$

$$0 \le \frac{c2}{p(1+p)(2+p2+q) + c2} \le 0.3$$
, (4) $t = 0 \le \frac{c2}{p(1+p)(2+p2+q) + c2} \le 0.2$

【0059】この高分子化合物の例としては、下記式

[0060]

 $(3^3-1) \times (3^3-4)$ で示されるものを挙げるこ

【化25】

とができる。

【0064】上記式中、R 1~R1、R1*~R11、p1 1、p12、q1、x、y、k、m、nは上記と同様の 意味を示す。 p 2 1 、 p 2 2 は正数、 q 2 1 、 q 2 2 1、q222は0又は正数であり、p21+p22=p 2、q21+q221+q222=q2を満足する数で ある。

【0065】この場合、p11、q21はそれぞれ架橋 基を有する単位の割合を示し、p2(=p21+p2 2)、q22(=q221+q222)はそれぞれ酸不 安定基を有する割合を示すが、 (p21+q221)/ (p21+p22+q221+q222) は好ましくは $0.1 \sim 1$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1$ 、更に好ましく は0.7~1である。また、QはC-O-C基を有する 架橋基、典型的には上記式(4 a)又は(4 b)で示さ れる架構基、特に式 (4 a')、 (4 b')や (4 a'')、(4b'')、好ましくは(4a''')、 (4 b''') で示される架橋基である。この場合、架 橋基が3価以上の場合、上記式(3)において、下記の 単位の3個以上にQが結合したものとなる。

[0066]

【化29】

40

$$\begin{array}{cccc}
R^{1} & & & R^{1} \\
\hline
-(CH_{2}C) & & -(CH_{2}C) \\
\hline
R^{2}_{x} & & & C \\
\hline
R_{y} & & & R
\end{array}$$

【0067】なお、式(3'-1)、(3'-2)は分 子間結合、式(3′-3)、(3′-4)は分子内結合 をしている状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混 在していてもよい。 本発明の高分子化合物は、そのフ ェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水 素原子が酸不安定基及び上記C-O-C基を有する架橋 50 基で置換されているものであるが、より好ましくは、酸

不安定募と架橋募との合計が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体に対して平均0千ル%を超え80千ル%以下、特に2~50千ル%であることが好ましい。

29

【0068】この場合、式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体に対するC O C基を有する架橋基の割合は平均0千ル%を超え80千ル%以下、特に0 2~20千ル%が好ましい。0千ル%となると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0069】式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体に対する酸不安定基の割合は、平均0モル%を超え80モル%以下、特に10~50モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ密解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との製和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0070】なお、C O C基を有する架構基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明の高分子化合物において、C O - C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0071】また、本発明の化合物はヒドロキシスチレン (メタ) アクリレート共戦合体であり、好ましくは q1+q2(-q)、即ち(メタ) アクリレート単位の割合が、p1+p2+q1+q2 或いはp11+p12+p2+q1+q2(-p+q) 全体に対して0千ル%を超え90モル%以下、特に2~60モル%であることが好ましい。

【0072】この場合、q1±q2 (=q)の割合が0 モル%となると、光の透過性及び基板への密着性の向上 と基板上での裾引き改善の長所を引き出すことができな くなり、解像度が悪くなる。一方、 q 1 + q 2 (+ q) の割合が 9 0 モルペを超えると耐熱性及びドライエッチング耐性が低下する。

【0073】本発明の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が、1、000~500、000、好ましくは3、000~30、000である必要がある。重量平均分子量が1、000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、500、000を超えるとアルカリ 溶解性が低下し、解像性が劣化してしまうからである。

10 【0074】更に、本発明の高分子化合物において、架構される前のペース樹脂の分子量分布(Mwz Mn が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために架構数の設計がしづらく、同じ性能を持ったレジスト材料を製造するのが困難となる場合がある。それ故、パターンル・ルが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、分子量分布が1、0~1、5、特に1、0~1、3と狭分散であることが好ましい。ただし、これらに限20 定されるものではなく、分子量分布が1、5より大きいものを使用することも勿論可能である。

【0075】次に、本発明の高分子化合物の製造方法につき説明する。まず、上記一般式(1)或いは一般式(2)の化合物は、例えば下記一般式(1)、「1)、(1)で示されるモノマーをラジカル取合又はリピングアニオン取合することにより得ることができる。

【0076】ここで、特にパターンル・ルが微細化されたレジスト材料に適用する場合は、上記の理由から単分 30 散であることが望ましく、単分散の高分子化合物を得る には、一般的にラジカル脈合等で最合した広い分子量分 桁を持ったポリマーを分別して単分散にする方法、リピングアニオン重合で単分散とする方法が採用できるが、 前者の分別を行う方法は工程が複雑となるため、後者の リピングアニオン重合法が好適に用いられる。なお、共 戦合体の中ではリピングアニオン重合が不可能なモノマーもあるので、ラジカル脈合が好適に用いられる共飛合 体もある。

[0077]

40 【化30】

(式中、 R^+ 、 R^+ 、 R^+ 、 R^+ 、X 、Y 、K 、M 、M はそ M 50 れぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0078】本発明の高分子化合物をラジカル(共)重合によって得る場合、具体的には、まず重合開始剤を用いて上記式のモノマーのラジカル重合を通常の方法で行う。この場合、重合開始剤としては、通常使用されているものを通常量で使用することができるが、有機過酸化物、特に10時間半減期で40~90℃の有機過酸化物(例えばラウロイルバーオキサイド等)がより好適に用いられる。

【0079】また、上記ラジカル重合は有機溶媒中で行うことが好ましい。用いられる有機溶媒としては、具体的に芳香族炭化水素、環状エーテル、脂肪族炭化水素溶媒(例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、nーヘキサン、シクロヘキサン等)やこれらの混合溶媒が挙げられるが、特にアセトンを使用することが好ましい。有機溶媒の使用量は通常モノマー濃度で10~50重量%が好ましい。

【0080】ラジカル重合条件は適宜調整し得るが、有機過酸化物の10時間半減期より20~50 $^{\circ}$ 高い温度で3~10時間反応させることが好ましい。

【0081】また、本発明の高分子化合物をリビングアニオン電合で製造する場合、公知のリビングアニオン電合開始剤を用いて行うことができるが、特に単分散の上記高分子化合物を得るには、リビングアニオン電合開始剤の中でも有機金属化合物を用いることが好ましい。上記有機金属化合物としては、例えば n ーブチルリチウム、secーブチルリチウム、tertーブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、ナフタレンカリウム、アントラセンナトリウム、αーメチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム等の有機アルカリ金属等が挙げられる。なお、リビングアニオン電合開始剤の添加量は、設計分子量(=モノマー重量/開始剤のモル数)の関係から計算される。

【0082】上記リピングアニオン重合は、一般に有機 溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、上記 ラジカル重合の場合と同様の溶媒が挙げられるが、特に テトラヒドロフランを使用することが好ましい。

【0083】重合に供するモノマーの濃度は1~30重量%が適切であり、反応は高真空下又はアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で撹拌して行うことが望ましい。反応温度は−78℃から使用する反応溶液の沸点温度まで任意に選択することができるが、特にテトラヒドロフラン溶媒では−78℃~0℃、ベンゼン溶媒を用いた場合には室温が好ましい。

【0084】重合反応は約10分~7時間とすることができ、重合反応の停止は、例えばメタノール、水、メチルプロマイド等の停止剤を反応系に添加することにより行うことができる。

【0085】上記リビングアニオン重合反応は、モノマーが100%反応し、分子量を適宜調節することができ

るので、得られたポリマーの分子量分布が単分散(Mw/Mn=1. $0\sim1$. 5)となり得るものである。

【0086】上記式(i)、(ii)、(iii)で示されるモノマーをリピングアニオン重合させた後、加水分解し、更に加水分解によって生じた水酸基を部分的に酸不安定基で化学反応により保護することによって式

(1) 又は式(2) の高分子化合物を製造することがで 10 きる。

【0087】なお、高分子化合物の分子構造は赤外吸収(IR)スペクトル及び「H-NMRスペクトルによって容易に確認することができ、重量平均分子量分布の評価はゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって行うことができる。

【0088】本発明の高分子化合物を製造する方法としては、上記の重合方法により得られた高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基に一般式

(5)で示される酸不安定基を導入し、単離後、アルケ 20 ニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋させる方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でC-O-Cで示される墓により架橋させ、単離後、一般式(5)で示される酸不安定基を導入する方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が挙げられるが、アルチルエーテル化合物としくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が好ましい。また、これによって得られた高分子化合物に、必要に応じて一般式

(6)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等の導入を行うことも可能である。

【0089】具体的には、第1方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(1)又は(II)で示されるアルケニルエーテ40ル化合物と、下記一般式(5a)で示される化合物を用いる方法、第2方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(VII)又は(VIII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物と、下記一般式(5b)で示される化合物を用いる方法が挙げられる。

[0090]

【化31】

33 **第1***方***法**

$$\begin{array}{ccc}
R^{6} R^{7a} \\
I & I \\
A - (O - (R^{3} - O)_{-5} C - CH)_{c}
\end{array} (I)$$

$$\begin{array}{c|c} R^{a} & R^{7a} \\ \downarrow & \downarrow \\ A - C & C = CH \\ \downarrow c \end{array} \tag{II)}$$

$$\begin{array}{c}
R^{11} \\
\downarrow \\
R^{100}-CH=C-OR^{12}
\end{array}$$
(5 a)

【0092】更に、式(1)又は(11)で示されるビニルエ・テル化合物において、Aはで価(では2~8を示す)の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、Bは一CO O・、 NHCOO・又は一NHCONHを示し、R「は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルギレン基を示し、dは0又は1~10の整数を示す。 【0093】具体的には、Aので価の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、好ま

しくは炭米数1~50、特に1~40の0、NH、N(CH)、S、SO、等のヘテロ原子が介在してもよい非関換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6~50、特に6~40のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離した。「価(c)」は3~8の整数」の基が挙げられ、更にc価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【0 0 9 4】具体的に例示すると、A として下記のものが挙げられる。

[0095]

【化32】

$$-CH_{2}CH_{2}^{-35}$$
, $-(CH_{2})_{3}-$, $-CH-CH_{2}-$, $-(CH_{2})_{4}-$, CH_{3}

$$-CH_z-CH-$$
 , $-CHCH_zCH_z-$, $-(CH_z)_{\scriptscriptstyle 5}-$, $C_zH_{\scriptscriptstyle 6}$ CH_s

$$-(CH_2)_{6^-}$$
 , $\qquad -CH_2- \hfill CH_{2^-}$,

 $-(CH_2CH_2O)_3 - CH_2CH_2-$, $-(CH_2CH_2O)_{5-10} - CH_2-CH_2-$,

 $-(CH_2)_4+O-(CH_2)_4+\frac{1}{5-10}$,

$$-CH_{2}-CH_{2}-O-CH_{2}-CH_{2}- \ \ \, -CH_{2}-CH_{2}-O-CH_{2}-CH_{2}-O-CH_{2}-CH_{2}- \ \, ,$$

[0096]

[0097]

【化34】

[0098]

【化35】

CH₃

【0099】一般式(I)で示される化合物は、例えば、Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal. 179(4237)、321(1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

【0100】式(1)の化合物の具体例として、エチレングリコールジピニルエーテル、トリエチレングリコー

ルジピニルエーテル、1,2一プロパンジオールジピニルエーテル、1,3一プロパンジオールジピニルエーテル、1,3一プタンジオールジピニルエーテル、1,4 ープタンジオールジピニルエーテル、テトラメチレングリコールジピニルエーテル、ネオペンチルグリコールジピニルエーテル、トリメチロールプロパントリピニルエーテル、トリメチロールエタントリピニルエーテル、へキサンジオールジピニルエーテル、1,4ーシクロへキサンジオールジピニルエーテル、テトラエチレングリコールジピニルエーテル、ベンタエリスリトールジピニル エーテル、ペンタエリスリトールトリピニルエーテル、

ペンタエリスリト・ルテトラピニルエーテル、ソルピト

ルテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニル

エーテル、エチレングリコールジエチレンピニルエーテ

ル、トリエチレングリコールジエチレンピニルエーテー

ル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル。

リメチロールプロパンジエチレンピニルエーテル、ペン タエリスリト・ルジエチレンピニルエーテル、ペンタエ リスリトールトリエチレンピニルエーテル、ペンタエリ スリト・ルチトラエチレンピニルエーテル並びに以下の 式(1-1)、(1-31)で示される化合物を挙げる ことができるが、これらに限定されるものではない。

[0101]

トリエチレングリコールジエチレンピニルエーテル、ト リメチロ・ルプロパントリエチレンビニルエーテル、ト 【化36】 CH2=CH OCH2CH2O--OCH_zCH₂O-CH=CH₂ (1-1)

> OCH;CH2O-CH-CH2 CII₂=CII-OCII₂CH₂O, (1-2)

> CH₂=CH-OCH₂CH₂O (1-3)OCH2CH2O-CH=CH2

> OCH_CH2O-CH=CH2 (I-4)CH2=CH-OCH2CH2O

> CII2=CII-OCH2CII2O (1-5)

> CH₂=CH-OCH₂CH₂O OCH₂CH₂O-CH=CH₂ (1-6)

> CH2=CH-OCH2CHO (I - 7)

> CH2-CH-OCH2CH2O-(1 - 8)

> OCH2CH2O-CH=CH2 (1-9)CH2=CH-OCH2CH2 OCH2CH2O-CH=CH2

> > 【化37】

[0102]

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2O \longrightarrow CH_3 \longrightarrow OCH_2CH_2O-CH=CH_2 \qquad (I-10)$$

$$CH_{z}=CH-OCH_{z}CH_{z}O-C-C-CH=CH_{z}O-CH$$

$$CH_2 = CH - O - CH_2O - CH_3O - CH_2O - CH_2$$

$$CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_3 - CH_3 - CH_4 - CH_3 $

$$CH_{z}=CH-OCH_{z}CH_{z}O$$

$$OCH_{z}CH_{z}O-CH=CH_{z}$$

$$(I-15)$$

$$CH_{2}=CH-O$$
— $C-CH=CH_{2}$ (I – 16)

$$CH_2=CH-O-CH=CH_2$$
 (1 – 17)

$$CH_2 = CH - O - O - CH = CH_2$$
 (I - 18)

[0103]

【化38】

$$CH_2=CH-O -S$$
 $-O-CH=CH_2$

$$CH_z=CH-O$$

$$CF_3$$

$$CH_z=CH-O$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CH_2$$
= CH - O - CH = CH_2
 O - CH = CH_2
 O - CH = CH_2

[0104]

【化39】

(1 20)

(1 - 19)

(1-24)

(1-25)

48

$$\begin{array}{c} O-CH=CH_2 \\ \hline \\ CH_2=CH-O \\ \hline \\ O-CH=CH_2 \end{array} \hspace{1cm} (I-26)$$

$$CH_{2}=CH-O \qquad O-CH=CH_{2}$$

$$H_{3}C- \qquad -CH_{3} \ H_{5}C- \qquad -CH_{3}$$

$$(\ I-27)$$

$$CH_{2}=CH-O \qquad O-CH=CH_{2}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{=CH-O} \\ \text{CH}_2\text{=CH-O-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH-CHCHCH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O-CH=CH}_2 \\ \text{O-CH=CH}_2 \\ \text{O-CH=CH}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ CH_2=CH-O \\ CH_2=CH-O \\ H_1C \quad CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} O-CH=CH_2 \\ O-CH=CH_2 \end{array} \qquad (I-29)$$

【化40】

[0105]

$$CH_3$$
 CH_3 CH_5
 CH_2 = CH - O
 CH_2 = CH - O
 CH_3 CH_3

$$OCH=CH_2OCH=CH_2$$

$$CH_2-CH$$

$$O-CH=CH_2$$

$$CH_3$$

$$(I 31)$$

【0 1 0 6 】 一方、Bが… C O O の場合の上記一般 式 (1 1 * で示される化合物は、多価カルボン酸とハロ ゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造する ことができる。Bが C O O の場合の式 (1 1) で 示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチ レンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジブロビレンビニルエーテル、イソフタル酸ジブロビレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、マフマル酸ジエチレンビニルエーテル、マフマル酸ジエチレンビニルエーテル、マフマル酸ジエチレンビニルエーテル、フマル エルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 0 7 】更に、本発明において好適に用いられるアルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式 (1 1 1)、 (1 V) 又は (V) 等で示される活性水素を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナ、下基 20 を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエ

- テル基合有化合物を挙げることができる。

[0108] [化41]

$$R^{7a} - CH = C - O - R^{9} \cdot OH$$

$$R^{7a} - CH = C - O - R^{9} - COOH$$
 (IV)

$$R^{3}$$
 $R^{7} - CH = C - O - R^{9} - NH_{2}$
(V)

(R^{1*}、R⁴、R⁴は上記と同様の意味を示す。) 【0109】Bが NHCOO 又は NHCONH の場合の上記一般式(II)で示されるイソシアナート 基を有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック (大成社刊、1981年発行)に記載の化合物を用いる ことができる。具体的には、トリフェニルメタントリイ ソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ト リレンジイソシアナート、2、4 トリレンジイソシア ナートの「置体、ナフタレン 1、5 ジイソシアナート、 の トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリ フェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナート ・トとトリメチロ・ルプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナ・トと水との付加体、キシレンジイソシアナ・トとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上記イソシアナート幕舎有化合物と活性水繁含有アルケニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアルケニルエーテル場を持つ種々の化合物ができる。このような化合物として以下の式(1 1 1 1 で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0110】 【化42】 5.1

CH₂=CHOCH₂CH₂OOCNH——NHCOOCH₂CH₂OCH=CH₂ (II - 1)

 $CH_{z}\!\!=\!\!CHOCH_{z}CH_{z}OOCNH \hspace{1cm} NHCOOCH_{z}CH_{z}OCH\!\!=\!\!CH_{z} \hspace{1cm} (I\!I-2)$

CH₂=CHOCH₂CH₂NHCNH——NHCNHCH₂CH₂OCH=CH₂ (II – 4)

 $CH_2 = CHOCH_2CH_2OOCNH - \underbrace{\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}} - NHCOOCH_2CH_2OCH = CH_2 \\ (II-5)$

 $CH_2 = CHOCH_2CH_2OOCNH - C - NHCOOCH_2CH_2OCH = CH_2 - (II - 7)$

 $CH_2\!\!=\!\!CHOCH_2CH_2NHCNH- \underbrace{CH_3}_{CH_3} - NHCNHCH_2CH_2OCH = CH_2 \\ (\Pi-8)$

【化43】

[0111]

$$CH_{z}\text{=}CHOCH_{z}OOCNH - \underbrace{\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{4} \end{array}} - NHCOOCH_{z}OCH = CH_{z} \qquad (\ \text{1} \ -9)$$

$$CH_2 = CHOCH_2NHCNH - CH_3 - NHCNHCH_2OCH = CH_2 \qquad (\pi - 10)$$

【0112】上配第1方法においては、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1,0~1,5の一般式(1´)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボギシル基の1モルに対してp11+q21モルの一般式(1)、

+ q 2 2 (q 2 2 1 + q 2 2 2) モルの一般式 (5 a) で示される化合物を反応させて、例えば下記一般式 (3 a' - 1) ~ (3 a' - 4) で示される离分子化合物を得ることができる。

[0113]

(3a* 1)

[0114]

【化45】

(3a' - 2)

(3a' - 3)

[0116]

40 【化47】

(3a' - 4)

(式中、m+n-yであり、m、n、x、y、p11、p12、p2、q1、q22、R 「~R*, R*~R /、Qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0117】第1の方法において、反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、デトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0118】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1°)で示される高分子化合物のフェノール性水酸幕及びカルボキシル基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

【0119】反応温度としては 20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

20 【0120】上記反応を単離せずに一括して行う場合、一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示される化合物の添加する順序は特に限定しないが、初めに一般式(5a)で示される化合物を添加し、反応が十分進行した後に一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物を添加するのが好ましい。例えば一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(1)又は(11)で示されるアルケニルエーテル化合物の反応点の一部が反応系中の水分により加水分解され、生成した高分子化合物の構造が複雑化し、物性の制御が困難となる場合がある。

[0121] [化48]

第2方法

$$\begin{array}{c}
R^{8} \\
A - (O - (R^{9} - O)_{13}C - R^{7})_{6} \\
Z
\end{array} (V 1)$$

$$\begin{array}{c}
R^{6} \\
\downarrow \\
R^{7}
\end{array}$$
(V I I)

$$R^{10a} - CH_2 - C - OR^{12}$$
(5 b)

(式中、R¹~R¹、R¹~、R¹~、R¹¹, R¹²、
 x、y、p11、p12、p2、q1、q2、q22、
 A、B、c、dはそれぞれ上記と同様の意味を示し、Zはハロゲン原子(C1、Br又は1)である。)

【0122】なお、上記式 (VI)、 (VII) の化合物や式 (5b) の化合物は、上記式 (I)、 (II)の化合物や式 (5a) の化合物に塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素を反応させることにより得ることができる。【0123】上記第2方法は、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式 (1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルポキシル基の1モルに対して p11+q21モルの一般式 (VI) 又は (VII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及び p2+q22モルの一般式 (5

b) で示される化合物を反応させて、例えば上記式(3 a'-1)~(3 a'-4)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0124】上記製造方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、アセト

ニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0125】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して0~50モル%であることが好ましい。 【0126】反応温度としては-50~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.5~100時間、好ましくは1~20時間である。

【0127】なお、上述したように、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に式(5 a)又は(5 b)の化合物を反応させて、下記式(1'')で 40 示される化合物を得た後、これを単離し、次いで式

(1)、(II)或いは(VI)、(VII)で示される化合物を用いて架橋を行うようにしてもよい。

[0128]

【化49】

【0129】上記第1又は第2方法により得られた例えば式(3a 1 1)・(3a 4)で示されるような高分子化合物に、必要に応じて元の一般式 11 で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して p 22 + q 2 2 2 モルの二炭酸ジアルキル化合物、アルコキシカルボニルアルキルハライド等を反応させて一般式(6)で示される酸不安定基

10 を導入したり、3級アルキルハライド、トリアルキルシリルハライド、オキソアルキル化合物等を反応させて、例えば一般式(3 b 1 - 1 ~ (3 b 4) で示される高分子化合物を得ることができる。

【0130】 【化50】

[0133]

(3b' - 2)R' 【化52】 [0132] (3b' - 3)

【化53】

22. q1, q21, q221, q222, x, y, m、n、a、Qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。) 【0134】上記式(6)の酸不安定基の導入方法は、 落媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。 【0135】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセ トン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロ トン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して

 $(R^{+} \oplus R^{+}, R^{+} \oplus R^{+})$, p11, p12, p21, p

【0136】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジ ン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウ ム等が好ましく、その使用量は元の一般式(11)で示 される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボギ シル基の1モルに対して42モル%であることが好まし

使用してもかまわない。

【0137】反応温度としては0~100℃、好ましく は0~60℃である。反応時間としては0、2~100 時間、好ましくは1~10時間である。

【0138】二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ ーtertープチル、二炭酸ジ・tertーアミル等が 挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとし ては t e r t - プトキシカルポニルメチルクロライド、 tert アミロキシカルボニルメチルクロライド、t ert プトキシカルポニルメチルプロマイド、ter モープトキシカルポニルエチルクロライド等が挙げら れ、トリアルキルシリルハライドとしてはトリメチルシ リルクロライド、トリエチルシリルクロライド、ジメチ ル・モeェモ・プチルシリルクロライド等が挙げられ る。

【0139】また、上配第1又は第2の方法により得ら れた一般式 (3 a' 1) ~ (3 a' 4) で示される 高分子化合物に、必要に応じて元の一般式 (1)) で示 される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキ

シル基の1モルに対してq222モルの3級アルキル化 剤、オキソアルキル化合物を反応させて3級アルキル化 又はオキソアルキル化することができる。

- 【0140】上記方法は、洛媒中において酸の存在下で 行うことが好ましい。

【0141】反応密媒としては、ジメチルホルムアミ ド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸 エチル等の非プロトン性犠牲溶媒が好ましく、単独でも 2種以上混合して使用してもかまわない。

【0142】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフル オロメタンスルホン酸、p.トルエンスルホン酸、メタ ンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p トルエンスルホ ン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は元の一 30 般式(1))で示される高分子合物のフェノール性水酸 基及びカルボキシル基の14ルに対して0、1~104 ル%であることが好ましい。

【0143】反応温度としては-20~100℃、好生 しくは0~60℃であり、反応時間としては0、2~1 0.0時間、好ましくは0、5~2.0時間である。

【0144】3級アルキル化剤としてはイソプテン、2 メチル・1 プテン、2-メチル 2-プテン等が挙 げられ、オキソアルキル化合物としてはα-アンジェリ カラクトン、2 シクロヘキセン 1 オン、5、6 -40 ジヒドロ 2日 ピラン 2 オン等が挙げられる。

【0145】なお、一般式 (3a' - 1) ~ (3a' --4) で示される高分子化合物を経由せずに直接下記一般 式(3 () 1)又は(3 () -- 2)で示される繰り返 し単位を有する高分子化合物に一般式(6)で示される 酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、 オキソアルキル基等を導入後、必要に応じて一般式 (5) で示される酸不安定基を導入することもできる。

[0 | 4 6]

【化54】

50

(3c' - 1)

[0147]

【化55]

(3c' - 2)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、Q、p11、p12、p 2、q1、q21、q22、x、yは上記と同様の意味 を示す。)

【0148】本発明の高分子化合物において、R の酸不安定基としては1種に限られず、2種以上を導入することができる。この場合、式(1')の高分子化合物の全水酸基1モルに対してp21+q221モルの酸不安定基を上記のようにして導入した後、これと異なる酸不安定基を上記と同様の方法でp22+q222モル導入することによって、かかる酸不安定基を2種又は適宜かかる操作を繰り返してそれ以上導入した高分子化合物を得ることができる。

【0149】本発明の高分子化合物は、化学増幅ポジ型 レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発 明は、この高分子化合物をベースポリマーとする下記化 学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。 [VI] (A):有機溶剤

(B):ベース樹脂として式(1)、(2)又は(3)の高分子化合物

(C):酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[VII] 更に、(D):(B)成分とは別のベース樹脂として下配一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルポーシル基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[0150]

【化56】

「式中、R $^{\prime}$ 、R $^{\prime}$ 、R $^{\prime}$ 、x、y、p、qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。

【0 1 5 1】(VTLT)更に、「E:「溶解制御剤を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

「「X」更に、(F):添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。 (X)更に、(G):添加剤として分子内に一C COOBで示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[XI] 更に、(H):集外線吸収剤を配合したことを 特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【X 1 1】 更に、(1) : アセチレンアルコール誘導体 を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0152】ここで、本発明で使用される(A)成分の 有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤 等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このよ うな有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチ ル 2 n・アミルケトン等のケトン類、3ーメトキシ ブタノール、3・メチル 3・メトキシブタノ・ル、1 -メトキシ 2・プロパノール、1 エトキシ 2 ブロパノ・ル等のアルコール類、プロピレングリコ・ルモ ノメチルエ・テル、エチレングリコ・ルモノメチルエ・ テル、プロピレングリコールモノエチルエ・テル、エチ レングリコ・ルモノエチルエーテル、プロピレングリコ ・ルジメチルエ・テル、ジエチレングリコ・ルジメチル (R**)、M*K

(但し、R ***は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は漿状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、M はヨードニウム、スルホニウムを表し、K は非求核性対向イオンを表し、bは2又は3である。)

【0156】R **のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、プチル基、シクロペキシル基、2 オキソシクロペキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル幕等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 p メトキシフェニル基、 m メトキシフェニル基、 o メトキシフェニル基、 m tert ブトキシフェニル基、 m tert ブトキシフェニル基、 m tert ブトキシフェニル基、 m tert ブトキシフェニル基、 a メチルフェニル基、 a メチルフェニル基、 a メチルフェニル基、 a エチルフェニル基、 a エチルフェニル基、

(1)

エ・テル等のエ・テル類。プロピレングリコ・ルモノメチルエ・テルアセテ・ト、プロピレングリコ・ルモノエチルエ・テルアセテ・ト、乳酸エチル、ピルピン酸エチール、酢酸ブチル、3 メトキシブロピオン酸エチル、酢酸 tert ブチール、プロピオン酸 tert ブチル、プロピオン酸 tert ブチル、プロピオン酸 tert ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1 エトキシー2・ブロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールエノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0153】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂(上記 (B) 成分と(D) 成分との合計量、以下同様)100 部(重量部、以下同様) に対して200~1,000 部、特に400~800部が好適である。

【0154】(C) 成分の酸発生剤としては、下記一般 式(7)のオニウム塩、式(8)のジアザメタン誘導 体、式(9)のグリオキシム誘導体、4 ケトスルホン 誘導体、ジスルホン誘導体、エトロベンジルスルホネー 30 ト誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド イルス ルホネート誘導体等が挙げられる。

【0155】

; 7

4 - プチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が単げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が単げられる。 K の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1 トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4 フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5 ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0157】

$$\begin{array}{c}
N_2 \\
\parallel \\
R^{61} - SO_2 - C - SO_2 - R^{62}
\end{array}$$

(但し、 R^{-1} 、 R^{-1} は炭素数 $1\sim12$ の直鎖状、分岐状 又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素 数 $6\sim12$ のアリール基又はハロゲン化アリール基又は 炭素数 $7\sim12$ のアラルキル基を表す。)

【0158】R⁴¹、R⁷¹のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロペキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1、1、1ートリフルオロエチル基、1、1、1ートリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、pーメトキシフェニル基、mーメトキシフェニル基、oーメトキシフェニル基、エトキシフェニル

基、pーtertープトキシフェニル基、mーtertープトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2ーメチルフェニル基、4ーメチルフェニル基、4ーtertープチルフェニル基、4ープチルフェニル基、4ーでロープチルフェニル基、4ープチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5ーベンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0159】 【化58】

(但し、R ''、R''、R''は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、R''、R''は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R ''、R''はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0160】R **, R **, R **, のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R **, で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R **, R **, のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0161】具体的には、例えばトリフルオロメタンス ルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタン スルホン酸(p‐tert‐ブトキシフェニル)フェニ ルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨ ードニウム、pートルエンスルホン酸(pーtertー プトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオ ロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフ ルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェ ニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンス ルホン酸ピス (p-tert-ブトキシフェニル) フェ ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ ス(p-tertープトキシフェニル)スルホニウム、 pートルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p ートルエンスルホン酸(p-tertープトキシフェニ ル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 ピス (p-tert-プトキシフェニル) フェニルスル ホニウム、pートルエンスルホン酸トリス(p-ter 20 tープトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブ タンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスル ホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタン スルホン酸トリメチルスルホニウム、pートルエンスル ホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンス ルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキ シル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロへ キシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウ ム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルス ルホニウム、pートルエンスルホン酸ジメチルフェニル 30 スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロ ヘキシルフェニルスルホニウム、pートルエンスルホン 酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム 塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ピス (キシ レンスルホニル)ジアゾメタン、ピス(シクロヘキシル スルホニル) ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスル ホニル) ジアゾメタン、ピス(n - ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ピス(イソブチルスルホニル)ジアゾメ タン、ピス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタ

40 ン、ピス(nープロピルスルホニル)ジアゾメタン、ピス(t ス (イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ピス (t e r t ープチルスルホニル)ジアゾメタン、ピス (nーアミルスルホニル)ジアゾメタン、ピス (イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ピス (secーアミルスルホニル)ジアゾメタン、ピス (tertーアミルスルホニル)ジアゾメタン、1ーシクロヘキシルスルホニルー1ー(tertープチルスルホニルー)ジアゾメタン、1ーシクロヘキシルスルホニルー1ー(tertーアミルスルホニル)ジアゾメタン、1ー

50 ニルー1ー (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタ

ン等のジアゾメタン誘導体、ピスーo (p・トルエン スルホニル) α・ジメチルグリオキシム、ビス ο (p トルエンスルホニル) α ジフェニルグリオキ シム、ピス o- ip トルエンスルポニルト a ジ シラロペキシルグリオキシム、ピス o (p トルエ ンスルホニル)・2、3・ペンタンジオングリオキシー $\Delta_{\infty} \, Z X = 0 = \{ p = F \mathcal{K} \pi \Sigma \Sigma X \mathcal{K} \pi \Xi \mathcal{K} \} = 2 - 2 \mathcal{K} \mathcal{F}$ ルー3, 4--ペンタンジオングリオキシム、ピスーの (n-プタンスルホニル) α ジメチルグリオキシ ム、ビス α (α ブタンスルホニル) α ジフェ ニルグリオキシム、ピス o (n ブタンスルホニ) ル) αージシクロヘキシルグリオキシム、ピスーο・ (n プタンスルホニル) - 2, 3 ペンタンジオング リオキシム、ピスーoー(nープタンスルホニル) 2 メチルー3,4 ペンタンジオングリオキシム、ピス -- ο (メタンスルホニル) α - ジメチル ゲリオキシ ム、ビス・ο・(トリフルオロメタンスルホニル)= α ージメチルグリオキシム、ピス o・(1, 1, 1 ト リフルオロエタンスルホニル) - α ジメチルグリオキ シム、ビス o (tert ブタンスルボニル) -a →ジメチルグリオキシム、ピス o (パーフルオロオ クタンスルホニル) - α ジメチルグリオキシム、ビス ο - (シクロヘキサンスルホニル) - α - ジメチルグ リオキシム、ピス ο − (ペンゼンスルホニル) α ジメチルグリオキシム、ピス o (p フルオロベン ゼンスルホニル) α-ジメチルグリオキシム、ピスo = (p - t e r t = プチルベンゼンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス ο - (キシレンスルホ ニル) α -ジメチルグリオキシム、ピス・ο - (カン ファースルホニル)・ α ・ジメチル グリオキシム等のグ リオキシム誘導体、2 -シクロヘキシルカルポニル・2 - (p トルエンスルホニル) プロパン、2・イソプロ ピルカルボニル・2 (p - トルエンスルホニル) プロ パン等のβ ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホ ン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導。 体、p -トルエンスルホン酸 2 , 6 - ジニトロベンジ ル、p トルエンスルホン酸2、4 - ジニトロベンジル 等のニトロペンジルスルホネート誘導体、1、2、3 トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1、2、 3 トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベ ンゼン、1、2、3 トリス (pートルエンスルホニル オキシンベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタ ルイミド イル トリフレート、フタルイミド イル トシレート、5 フルポルネン 2、3 ジカルボキシ イミド イルートリプレート、5- ノルボルネン 2,

3 ジカルボキシイミド イル トシレート、5 ノル ポルネン 2.3 ジカルボキシイミド イル n ブ チルスルホネート等のイミド・イルースルホネート誘導 体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸ト リフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン 酸(n tert ブトキシフェニル、ジフェニルスル ポニウム、トリフルオロメタンスルポン酸トリス ¬pー しゃエモ プトキシフェニル スルポニウム・ゥートル エンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、 p トルエ 10 シスルホン酸 (p. tert ブトキシフェニル) ジソ _ま ニルスルポニウム。 p トルエンスルホン酸トリス (p:tert: プトキシフェニル)スルホニウム等の オニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタ ン、ビス (p トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビ ス (シクロペキシルスルホニル) ジアゾメタン、ピス (n ブチルスルホニル・ジアゾメタン、ピス〈イソブ チルスルホニル) ジアゾメタン、ピス(sec ブチル スルホニル)ジアゾメタン、ビス (n -- ブロピルスルホ ニル) ジアゾメタン、ピス (イソプロピルスルポニル) 20 ジアゾメタン、ビス (Teェ (・ブチルスルホニル) ジ アゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ピスーo in p トルエンスルホニル) α ジメチルグリオキシム、ビ ス- o - (n ブタンスルホニル) α ジメチルゲリ オキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられ る。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を 組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性 向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム

【0162】酸発生剤の添加量は、ペース樹脂100部 に対して好ましくは 0.5~15郎、より好ましくは 1 ~8郎である。0. 5部より少ないと態度が悪い場合が あり、15部より多いとアルカリ溶解速度が低下するこ とによってレジスト材料の解像性が低下する場合があ り、またモノマ・成分が過剰となるために耐熱性が低下 する場合がある。

誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせ

ることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能

【0 1 6 3】次に、(D:成分の上記(B)成分に係る 架橋されている高分子化合物とは別のベース樹脂として 40 は、特に下記一般式(1.0)で示される重量平均分子量 が3、000~300、000の高分子化合物が好適に 使用される。

[0164] 【化59】

30 である。

【0165】上記式において、R '、R'、R'*、R'*、 R11は上記と同様の意味を示し、R 11は上記式(5)と は異なる酸不安定基であり、例えば上記式(6)で示さ れる基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル 基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基又は炭素数 4~20のオキソアルキル基である。

【0166】e、fはそれぞれ0又は正数であり、e、 fが同時にOとなることがあり、gは正数であり、e+ f+g=1である。これらの組成比は0≦e/(e+f +g) ≤ 0 . 5、好ましくは 0. $1 \leq e / (e + f + f)$ $g) \le 0$. 4, $0 \le f / (e + f + g) \le 0$. 5, $f \ne g$ $\ \ \, \textbf{U} $(e+f+g) \le 0$. 9、好ましくは 0. $6 \le g / (e$ +f+g) ≦0.8である。eの全体(e+f+g、以 下同様)に対する割合が0.5を超え、fの全体に対す る割合が0.5を超え、gの全体に対する割合が0.9 を超えるか、或いはgの全体に対する割合が 0. 4に満 たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくな り、解像度が悪くなる場合がある。e、f、gはその値 を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法 制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことが できる。

【0167】このような高分子化合物は、重量平均分子 量が3,000~300,000、好ましくは5,00 0~30,000である必要がある。重量平均分子量が 3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るも のとなり、300,000を超えるとアルカリ溶解性が 低下し、解像性が悪くなる。

【0168】更に、この(D)成分のベース樹脂おいて も、分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や 高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多 く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量の ポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難い

10 ものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合 がある。それ故、パターンルールが微細化するに従って このような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易い ことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジ スト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0 ~2. 5、特に1. 0~1. 5の狭分散であることが好 ましい。

【0169】なお、(D) 成分のベース樹脂の配合量と (B) 成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合 物)との配合割合は、0:100~90:10の重量比 20 が好ましく、特に0:100~50:50が好適であ る。上記(D)成分のベース樹脂の配合量が上記重量比 より多いと、(B)成分のベース樹脂(架橋されている 高分子化合物)による所望の効果が得られない場合があ

【0170】本発明のレジスト材料には、更に(E)成 分として溶解制御剤を添加することができる。溶解制御 剤としては、平均分子量が100~1,000、好まし くは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸 基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水 30 素原子を酸不安定基により全体として平均0~100モ ル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0171】なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸 不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全 体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、 また、その上限は100モル%、より好ましくは80モ ル%である。

【0172】この場合、かかるフェノール性水酸基を2 つ以上有する化合物としては、下記式(\pm) \sim (x \pm) で示されるものが好ましい。

40 [0173] 【化60】

【化61】

7.7

(i)

$$(CH_3)_2 CH_3$$

$$(CH_3)_2 CH_3$$

$$(CH_3)_2 CH_3$$

$$(CH_3)_2 CH_3$$

(ii)

[0174]

(iii)

$$(OH)_{t} \underbrace{\hspace{1cm} \overset{R^{t,0}}{\overset{}{\leftarrow}}}_{R^{t,7}} \underbrace{\hspace{1cm} \overset{(OH)_{t}}{\overset{}{\leftarrow}}}_{R^{t,0}} \underbrace{\hspace{1cm} \overset{(OH)_{t}}{\overset{}{\leftarrow}}}_{R^{t,$$

(iv)

$$(OH)_r \longrightarrow -\stackrel{R^{16}}{C} \longrightarrow (OH)_r$$

$$R^{16}_x \longrightarrow (OII)_r$$

(v)

$$(OH)_{v} \longrightarrow (R^{10})_{v} - (OH)_{v}$$

(vi)

$$R^{16}$$
 R^{16}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{15}
 R^{15}

(vi)

(但し、式中R 15、R 11 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル 基であり、R 11は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又 は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは一 $(R^{21})_{i} - COOH cab, R^{-1} t - (CH_{i})_{i} -$ (1=2~1~0)、炭素数6~1~0のアリーレン基、カ ルポニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R 1°は炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10の アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子 又は硫黄原子、R '。は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水 酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、R *1は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基 である。また、iは0~5の整数であり、u、hは0又 は1である。s、t、s'、t'、s''、t''はそ $\hbar \mathcal{E} h \, s + t = 8 \, s' + t' = 5 \, s' \, ' + t' \, ' =$ 4を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの 水酸基を有するような数である。αは式(viii)、 (ix)の化合物の分子量を100~1,000とする 数である。)

(xi)

【0176】上記式中R 15、R 16としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、ブロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、R 17としては、例えばR 15、R 16と同様なもの、あるいは一C 0 0 H、一C H 2 C 0 0 H、R 16としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、R 16としては、例えばメチレン基、あるいはR 16と同様なもの、R 16としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、ブロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0177】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(5)で示される基、上記一般式(6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0178】上記フェノール性水酸基を酸不安定基で部分置換した化合物(溶解制御剤)の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0~50部、好ましくは5~50

50 部、より好ましくは10~30部であり、単独又は2種

以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと 解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパタ ~ンの腹減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0179】なお、上記のような常解制御剤はフェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安 定基を化学反応させることにより合成することができる。

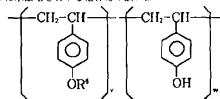
【0180】本発明のレジスト材料は、上記溶解制御筋の代わりに又はこれに加えて別の溶解制御剤として重量平均分子豊が1、000を超え3、000以下で、かつ分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノ

・ル性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として 平均0%以上60%以下の割合で部分置換した化合物を 配合することができる。

【0181】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分関換された化合物としては、下記一般式(11)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が1、000を超え3、000以下である化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

(11)

16 【0182】



(但し、式中R *は酸不安定基を示し、v、wはそれぞれ0≤v/(v+w)≤0.6を満足する数である。) 【0183】ここで、上記密解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(5)で示される基、上記一般式(6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0184】上記別の溶解制御剤の配合量は、上記溶解制御剤と合計した溶解制御剤全体としてベース樹脂10 0部に対し0~50部、特に0~30部、好ましくは1 部以上用いるような範囲であることが好ましい。

【0 1 8 5】なお、上記のような別の希解制御剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0186】更に、本発明のレジスト材料には、(F) 成分として塩基性化合物を配合することができる。

【0187】この(F)添加剤として配合される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0188】このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、 芳香族アミン類、複素觀アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシスニニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。 【0189】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n ブチルアミン、ロゼルアミン、イソプロゼルアミン、n ブチルアミン、tert で、ブチルアミン、ペンチルアミン、tert アミン、シクロペンチルアミン、ヘギシルアミン、シクロペンチルアミン、ボデシルアミン、セチルアミン、デシルアミン、ボデシルアミン、ボチレンジアミン、ナトラエチレンペンタミン等が例示され、第2級の脂肪族アミ

ン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジーn

ン、トリペキシルアミン、トリシクロペキシルアミン、 トリペプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニル アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリ セチルアミン、N、N、N、N、 ・テトラメチルメチ レンジアミン、N、N、N、N、N、 ・テトラメチルエチ

【0190】また、提成アミン類としては、例えばジメ 50 チルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ペン

ラエチレンペンタミン等が例示される。

ジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミ ン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類 の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、 N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピ ルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルア ニリン、3ーメチルアニリン、4-メチルアニリン、エ チルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリ ン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニ トロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジ ニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル (p-トリル) ア ミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、 フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタ レン、ピロール誘導体(例えばピロール、2 Hーピロー ル、1-メチルピロール、2、4-ジメチルピロール、 2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、 オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサ ゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イ ソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダ ゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチルー2-フ ェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン 誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル - 1 - ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリ ジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチ ルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジ ン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピ リジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、プチルピ リジン、4 - (1-ブチルペンチル) ピリジン、ジメチ ルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジ ン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリ ジン、4-tertープチルピリジン、ジフェニルピリ ジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシ ピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリ ドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェ ニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、 アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダ ジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラ ゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導 体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール 誘導体、イソインドール誘導体、1日-インダゾール誘 導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノ リン、3-キノリンカルポニトリル等)、イソキノリン

誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキ サリン誘導体、フタラジン誘導体、ブリン誘導体、ブテ

リジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン

誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,1 0-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノ シン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラ

シン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラ シル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。 【0191】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物 としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン 酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、ア ルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、 ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシ 10 ン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジ ン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシア ラニン) 等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化 合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスル ホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有す る含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素 化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒド ロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリン ジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノ エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノー 20 ルアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジ エチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミ ン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノ ール、3-アミノー1-プロパノール、4-アミノー1 ープタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリ ン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2 ーヒドロキシエチル) ピペラジン、1 = [2 - (2 - ヒ ドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエ タノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3 30 ーピペリジノー1, 2ープロパンジオール、3ーピロリ ジノー1、2ープロパンジオール、8-ヒドロキシユロ リジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、 1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジ ンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイ ミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミ ド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミ ド、N-メチルホルムアミド、N. N-ジメチルホルム アミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N. N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズ 40 アミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタル イミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

イミト、サクシンイミト、マレイミト等が例示される。 【0192】更に、下記一般式(12)及び(13)で 示される塩基性化合物を配合することもできる。

[0193]

【化64】

85 CH₂CH₂O(R⁴¹-O)₈-R⁴⁴ IN-CH₂CH₂O(R⁴²-O)₇-R⁴⁵ ICH₂CH₂O(R⁴³-O)₆-R⁴⁶

(12)

 $\begin{array}{ccc} CH_2CH_2O(R^{47}-O)_5-R^{49} \\ \stackrel{I}{N} & CH_2CH_2O(R^{48} & O)_T & R^{50} \\ \stackrel{I}{H} & & \end{array}$

(13)

【0194】ここで、R 「、R 「、R 「、R 「 、R 「 の 20 チトラオキサ 7, 16 ージアザビシクロオクタデカアルキレン基としては、埃素数1~20、好ましくは1 ン、1ーアザー12・クラウン 4、1ーアザー15~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的に クラウン・5、1 アザー18・クラウン 6等が挙は、メチレン基、エチレン基、n 「プロピレン基、イソ ちれる。特に第3級アミン、アニリン誘導体、ピロリプロピレン基、n・プチレン基、イソプチレン基、 n ン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、ピロリン誘導体、キノリン誘導体、キノリン誘導体、ドロリン誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロトン基、デシレン基、シウロペンチレン基、シクロペキ シフェニル基を有する含窒素化合物、アルロール性含シレン基等が挙げられる。 素化合物、アミド誘導体、トリス {2

【0195】また、R ***、R ***、C
【0196】更に、R "とR"、R"とR"、R"とR"、R"とR"、R"とR"、R"とR"、R"とR"が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの類は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0197】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0198】上記(12)、(13)の化合物として具体的には、トリス(2 ~ (メトキシメトキシ)エチル・アミン、トリス(2 ~ (メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス(2 ~ メトキシエト シトエチル)アミン、トリス(2 ~ メトキシエト キシニエチル: アミン、トリス {2 (1 メトキシエ トキシ゛エチル・アミン、トリス {2 (1 エトキシ エトキシ) エチル! アミン、トリス (2 - (1 - エトキ シブロポキシ) エチルトアミン、トリス「2 - イ(2 | ヒドロキシエトキシ)| エトキシ|| エチル]| アミン、4。 7, 13, 16, 21, 24 - ヘキサオキサ 1, 10 ジアザビシクロ(8.8.8) ヘキサコサン、4, 7. 13. 18 テトラオキサー1, 10・ジアザビシ クロ [8. 5. 5] エイコサン、1、4、10、13-ン、1ーアザー12・ケラウン 4、1ーアザー15 クラウン・5、1 アザ・18-クラウン=6等が挙げ られる。特に第3級アミン、アニリン誘導体、ピロリジ ン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸 誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキ シフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒 素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス {2 (メトキシメトキシ) エチル) アミン、トリス {(2) (2)メトキシエトキシ) エチルトアミン、トリス【2 - ・(2-メトキシエトキシ)メチル: エチル] アミ ン、1 アザ 15 クラウンー 5等が好ましい。

【0199】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量はベース側配100部に対して0~2部、特に0.01~1部を混合したものが好適である。配合量が2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0200】更に、本発明のレジスト材料には、(G) 成分として分子内に単C COOHで示される基を有する芳香族化合物を配合することができる。

(6) 【0201】この(G) 成分として配合される分子内に 定C COOHで示される基を行する芳香族化合物は、 例えば下配!群及び11群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

[1群] 下記→較式(14) ~ (23) で示される化合物のフェノ・ル性水酸基の水素原子の一部又は全部をR²¹ ~ COOR(R²¹ は炭素数1 ~ 10の旋鎖状又は分酸状のアルキレン基)により慢換してなり、かつ分子中のフェノ・ル性水酸基(C) と C = COO目で示される基(D) とのモル比率がC / (C+D) = 0、1~

1.0である化合物。

[0202]

[11群] 下記一般式(24)、(25)で示される化

【化65】

合物。

[1群]

(14)

(15)

(16)

$$(OH)_{12}$$
 R^{22}
 $(OH)_{2}$
 R^{25}
 R^{22}

(17)

$$R^{22}_{sz}$$
 (OH)₁₂ (OH)₁₂ R^{22}_{sz} (OH)₁₂ R^{22}_{sz} (OH)₁₂ R^{22}_{sz}

(18)

(19)

[0203]

【化66】

CII₂

R²²_{s3} (OH)_u
,

(OH)₁₃ (OH)₁₇
$$R^{22}_{sz}$$
 $(R^{22})_{j}$

(23)

(但し、式中R 'は水素原子又はメチル基であり、R''、R''はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、R''は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは一(R ''')。 COOR' 基(R' は水素原子又は R ''' COOH)であり、R''は一(CH) (1-2~10)、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、酸素原子又は硫黄原子、R '''は炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、アルボニル基、水水素原子又は硫黄原子、R '''は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナソチル基であり、R '''は水素原子又は炭素数1~100円のアルキル

1~8の直観状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル 基又は - R^{-1*} -- COOH基である。R^{-1*}は炭素数1~1 0の直観状又は分岐状のアルキレン基である。jは0~ 5の骸数であり、u、hは0又は1である。s1、t 30 1、s2、t2、s3、t3、s4、t4はそれぞれs 1+t1~8、s2+t2=5、s3it3-4、s4 - t4~6を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくと も1つの水酸基を有するような数である。Bは式(1 9)の化合物を重量平均分子量1、000~5、000 とする数、yは式(20)の化合物を重量平均分子量 1、000~10、000とする数である。) 【0204】 【化67】

(25)

(R':、R', R', は上記と同様の意味を示す。s5、 t 5は、s 5≧0、 t 5≧0で、s 5+t 5=5を満足 する数である。)

【0205】上記(G)成分として、具体的には下記一 般式VIII-1~14及びIX-1~6で示される化

$$R^*O-$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
COOR^*
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
COOR^*$$

$$R^*O$$
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 $COOR^*$

$$R"O - OR"$$

$$R^*O - O - O - O - OR$$

$$R"O-O-CH_2-OR$$

合物を挙げることができるが、これらに限定されるもの ではない。

[0206] 【化68】

$$(\mathbf{W}-1)$$

$$(WI-2)$$

$$(\mathbf{WI} - 3)$$

$$(VII - 4)$$

$$(\mathbf{WI} - 5)$$

$$(\mathbf{WI} - 6)$$

$$(\mathbf{W} - 7)$$

[0207]

【化69】

$$\begin{array}{c} R"O \\ \\ H_3C \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \\ CII_4 \\ \\ OR" \\ \\ CII_5 \\ \\ OR" \\ \end{array}$$

$$(VII - 10)$$

$$(\mathbf{WI}-11)$$

[0208]

$$(WI - 12)$$

$$(VII - 13)$$

$$(VII - 14)$$

(但し、R"は水素原子又はCH ,COOH幕を示し、各化合物においてR"の10~100モル%はCH ,COOH幕である。α、βは上記と同様の意味を示す。)

【0209】 【化71】

【化70】

$$\begin{array}{c} -C \\ -COOH \end{array}$$

$$(\mathbf{IX} - 3)$$

$$(IX-4)$$

$$(IX-5)$$

[X-6]

【0210】なお、上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0211】上記分子内に=C-COOHで示される基を有する芳香族化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対し $TO\sim5$ 部、好ましくは $0.1\sim5$ 部、より好ましくは $1\sim3$ 部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0212】更に、本発明のレジスト材料には、(H) 成分の紫外線吸収剤として波長248nmでのモル吸光 率が10,000以下の化合物を配合することができる。

【0213】具体的には、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ペプタレン、ピフェニレン、インダセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタ

フェン、ペンタセン、ベンゾフェナントレン、アントラ
30 キノン、アントロンベンズアントロン、2,7ージメト
キシナフタレン、2ーエチルー9,10ージメトキシア
ントセラン、9,10ージメチルアントラセン、9ーエ
トキシアントラセン、1,2ーナフトキノン、9ーフル
オレン、下記一般式(24)、(25)等の縮合多環炭
化水素誘導体、チオキサンテンー9ーオン、チアントレ
ン、ジベンゾチオフェン等の縮合複素環誘導体、2,3,4ートリピトロキシベンゾフェノン、2,4ージヒ
ドロキシベンゾフェノン、3,5ージヒドロキシベンゾ
40 フェノン、4,4'ージヒドロキシベンゾフェノン、

フェノン、4、4^{*} - シヒトロキンペンソフェノン、4、4^{*} - ピス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエアレート等のスクエアル酸誘導体等が挙げられる。

[0214]

【化72】

(26)

98

$$(R^{31})_{\mathbb{B}}$$

$$(R^{30})_{\mathbb{F}}$$

$$[(R^{30})_{\mathbb{C}}COOR^{30})]_{\mathbb{H}}$$

(27)

(式中、R *** ~ R *** はそれぞれ独立に水素原子、直顧状もしくは分岐状のアルキル基、直額状もしくは分岐状のアルコキシ基、直額状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直額状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリ・ル基である。 R *** は酸素原子を含んでいてもよい置換・しくは非置換の2個の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2個の脂素炭炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非量換の2個の脂素炭炭化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非量換の2個の方香族炭化水素基又は酸素原子であり、R *** は酸不安定基である。」は0又は1である。E、F、Gはそれぞれ0又は1~9の整数、Hは1~10の正の整数で、かつE+F+G+H<10を満足する。)

GはそれぞれO又は1~9の整数、Hは1~10の正の 整数で、かつE+F+G+H<10を満足する。) 【0215】更に詳しくは、上記式(26)、(27) において、R '*、R ''はそれぞれ独立に水素原子、直鎖 状もしくは分岐状のアルキル基、面鎖状もしくは分岐状 のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシア ルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はア リール基であり、直鎖状又は分岐状のアルキル基として は、例えばメチル基、エチル基、n プロピル基、イソ プロピル基、n-プチル基、sec-プチル基、ter τープチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマ ンチル基等の炭素数1~10のものが好適であり、中で もメチル基、エチル基、イソプロピル基、tett=ブ チル幕がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状の アルコキシ葛としては、例えばメトキシ葛、エトキシー 幕、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n プトキシー 幕、sec=プトキシ幕、tert - プトキシ幕、ヘキ シロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1~8の ものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イ ソプロポキシ基、tert‐プトキシ幕がより好ましく 用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基 としては、例えばメトキシメチル基、1 エトキシエチ ル基、1 エトキシブロゼル基、1 プロポキシエチル 基、1 tert プトキシエチル基等の炭素数2~1 0 のものが好適であり、中でもメトキシメチル基、1 エトキシエチル基、1ーエトキシブロゼル基、1ープロ ポキシエチル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアル ケニル基としては、ビニル幕、プロペニル基、アリルー 基、プテニル基のような炭素数2~4のものが好適であ

る。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トルイル基、ケメニル基のような炭素数6~14のものが 好鑑である。

【0216】R 31は酸素原子を含んでいてもよい腫換も しくは非臓換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含 んでいてもよい関換もしくは非置換の2価の脂環式炭化 水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置 換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。な 20 お、式中の1は0又は1であり、1が0の場合は R

結合部は単結合となる。

30 【0218】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1.4 シケロペキシレン基、2 オキサシクロペキサン・1,4 イレン基のような炭素数5、10のものが挙げられる。 【0219】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えば o・フェニレン基、p・フェニレン基、1,2・キシレン・3,6 イレン基、トルエン・2,5 イレン基、1カメン・2,5・イレン基のような炭素数6~14のも40 の、あるいは・CH 、Ph 基、CH、Ph CH。

基、 〇〇日 〒Ph-基、 〇〇日 〒PhCH〒〇 基 (Phはフェニレン基)等の炭素数6~14のアリルア ルキレン基が挙げられる。

【0220】また、R 「は酸不安定基であるが、ここでいう酸不安定基とはカルボキシル基を酸の存在下で分解 し得る1種以上の官能基で置換したものを意味し、酸の 存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離す るものである限り特に限定されるものではないが、特に 下記一般式(28a)、(28b)、(28c)で示さ

50 れる基が好ましい。

[0 2 2 1]
[(£ 7 3]
$$R^{36}$$
 R^{35}
 $-C-R^{37}$
 R^{36}
 2 8 a) (2 8 b) (2 8 c)

(式中、R ''~R''はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよいが、R ''~R''の全てが水素原子であってはならない。また、R ''とR''は互いに結合して環を形成していてもよい。R ''は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでいてもよい。また、R ''はR''と結合して環を形成していてもよい。)

【0222】この場合、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルケニル基、アリール基としては、上記R **~R**と同様のものを例示することができる。

【0224】また、式(28b)においてR 16とR16が 互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロペキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン 基、3-オキソー1-シラシクロペンチリデン基、4-メチル-1-シラシクロペンチリデン基等の炭素数3~ 9のものが挙げられる。

【0225】更に、式(28c)においてR "とR"が 互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキ サシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデ ン基、2-オキサー4-メチルシクロヘキシリデン基等 の炭素数 $4\sim1$ 0のものが挙げられる。

【0226】ここで、上記式(28a)で表わされる基としては、例えばtertーアミル基、1,1ージメチルエチル基、1,1ージメチルプチル基、1ーエチルー1ーメチルプロピル基、1,1ージエチルプロピル基等の炭素数4~10の3級アルキル基のほか、1,1ージメチルー3ーオキソプチル基、3ーオキソシクロヘキシル基、1ーメチルー3ーオキソー4ーオキサシクロヘキシル基などの3ーオキソアルキル基が好適である。

【0227】上記式(28b)で表わされる基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基等の炭素数3~10のトリアルキルシリル基が好適である。

【0228】上記式(28c)で表わされる基として は、例えば1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル 基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、 1-エトキシイソプチル基、1-n-プロポキシエチル 20 基、1-tert-プトキシエチル基、1-n-プトキ シエチル基、1-イソプトキシエチル基、1-tert -ペントキシエチル基、1 - シクロヘキシルオキシエチ ル基、1-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル基、1 - (2-エチルヘキシルオキシ) エチル基、1-{(4 – (アセトキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ エチル基、1-{4-(tert-プトキシカルボニル オキシメチル) シクロヘキシルメチルオキシ} エチル 基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシ プロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル 30 基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピ ラニル基等の炭素数2~8のものが好適である。

【0229】なお、上記式 (26)、 (27) において、E、F、Gはそれぞれ0又は1~9の正の整数、Hは1~10の正の整数で、E+F+G+H≦10を満足する。

【0230】上記式(26)、(27)の化合物の好ましい具体例としては、下記(29a)~(29j)で示される化合物等が挙げられる。

[0231]

40 【化74】

(式中、R **はR*と同様の酸不安定基である。) 【0232】また、紫外線吸収剤としては、ピス(4-ヒドロキシフェニル〉スルホキシド、ピス(4-ter t - プトキシフェニル)スルホキシド、ピス(4 te r t - プトキシカルポニルオキシフェニル〉スルホキシ ド、ピス(4 (1-エトキシエトキシ) フェニル)ス ルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス (4) ヒドロキシフェニル) スルホン、ピス(4) te rt プトキシフェニル) スルホン、ピス(4 ter τ - プトキシカルボニルオキシフェニル》スルホン、ピ ス [4] (1] エトキシエトキシ)フェニル! スルホー ン、ピス(4 (1・エトキシブロポキシ)フェニル】 スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノン ジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジア ジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフ ェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノン 1.2

ージアジド 5ースルホン酸クロリドと2、3、4 ト リヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エス テル化合物、ナフトキノン・1、2 ジアジドー4 ス ルホン酸クロリドと2、4、4 トリヒドロキシベン ゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキ 40 ノンジアジド基合有化合物等を用いることもできる。 【0233】紫外線吸収剤として好ましくは、9 アン トラセンカルボン酸tert ブチル、9・アントラセ ンカルボン酸 tertーアミル、9 アントラセンカル ポン酸 tert メトキシメチル、9・アントラセンカ ルポン酸 tert エトキシエチル、9-アントラセン カルポン酸 tert テトラヒドロピラニル、9-アン トラセンカルポン酸 しert デトラヒドロフラニル、 ナフトキノン・1、2 -ジアジド - 5・スルホン酸クロ リドと2、3、4--トリヒドロキシベンゾフェノンとの 50 部分エステル化合物等を挙げることができる。

【0234】上記(H)成分の紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0~10部、より好ましくは0.5~10部、更に好ましくは1~5部であることが好ましい。

【0235】更に、本発明のレジスト材料には、(1) 成分としてアセチレンアルコール誘導体を配合すること ができ、これにより保存安定性を向上させることができ

 $\begin{array}{cccc}
R^{74} & R^{72} \\
 & | & | \\
 R^{76} - C - C = C - C - R^{73}
\end{array}$ (3 1)

O-{CH,CH,O}-H

(式中、R ''、R ''、R ''、R ''、R ''はそれぞれ水素 原子、又は炭素数 $1\sim8$ の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、 Y は 0 又は正数を示し、下記値を 満足する。 $0\le X\le 3$ 0 、 $0\le Y\le 3$ 0 、 $0\le X+Y\le 4$ 0 である。)

H-(OCH,CH,)+O

【0238】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104 K、サーフィノール104 E、サーフィノール104 H、サーフィノール104 A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004(日信化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0239】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0240】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0241】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物などが挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン

る。

【0236】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(30)、(31)で示されるものを好適に使用することができる。

104

【0237】 【化75】

(30)

「DS-401」、「DS-403」、「DS-45
1」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック
20 「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X
-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム
(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業
(株)製)が挙げられる。

【0242】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使 用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー 技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハ 一等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が 30 0.5~2.0μmとなるように塗布し、これをホット プレート上で60~150℃、1~10分間、好ましく は80~120℃、1~5分間プリベークする。次いで 目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジス ト膜上にかざし、波長300mm以下の遠紫外線、エキ シマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線 を露光量1~200mJ/cm '程度、好ましくは10 ~100mJ/cm '程度となるように照射した後、ホ ットプレート上で60~150℃、1~5分間、好まし くは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャ 40 ベーク (PEB) する。更に、0.1~5%、好ましく は2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイ ド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、 0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(d) lp) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (sp ray)法等の常法により現像することにより基板上に 目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特 に高エネルギー線の中でも254~1931mの遠紫外 線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パ ターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び 50 下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることがで

きない場合がある。

[0243]

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ボジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。また、パターンがオーパーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学増幅ボジ型レジスト材料は、これらの特性より、特にKェFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容別に形成でき、このため超1.5 1 製造用の微細パターン形成材料として好適である。

[0244]

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本 発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限 されるものではない。

【0246】次に、反応溶液をメタノ・ル中に注ぎ、得ちれた飛合体を沈澱させた後、分離し、乾燥したところ、155gの自色戦合体が得られた。得られた飛合体は、13C-NMRの結果より、メタクリル酸メチル20%、4-tertープトキシスチレン80%からなる共産合体であることが確認できた。

【0247】上記メタクリル酸メチルと4・tert
プトキシスチレンとの共重合体150gをアセトン25
00mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて6時間撹拌後、水に注ぎポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥したところ、105gのポリマーが得られた。得られたポリマーは下記示性式(Polym.1)で示される構造を有し、GPC測定より得られたポリマーの電量平均分子量は1、2×10 「g/molであり、非常に単分散性(Mw/Mn 1、10)の高い電合体であることが確認された。

【0248】また、「H NMRからしertープチル 基に由来するピークが観測されないことから、得られた ポリマーが分子量分布の狭いメタクリル酸メチルと4… ヒドロキシスチレンとの共戦合体であることが確認され た。

【0249】 [合成例2、3] 合成例1と同様な方法により下記示性式 (Polym. 2、3) で示されるポリマーを得た。

【0250】 [合成例4] モノマーとして4 tert

プトキシスチレンとスチレンを使用し、合成例1と同様な方法により下記示性式(Polym.4)で示されるポリマーを得た。

【0251】「合成例5】モノマーとして4- τ e r t プトキシスチレンとメタクリル酸 t e r t - プチルを使用し、合成例1と同様な方法により下記示性式(P o l y m - 5)で示されるポリマーを得た。

【0252】【合成例6】21、のフラスコに合成例1で得られたポリ(p ヒドロキシスチレン メタクリル酸 けられたポリ(p ヒドロキシスチレン メタクリル酸 させ、メタンスルホン酸3、9gを添加した後、30℃で撹拌しながらエチルビニルエ・テル20、3gを添加した。1時間反応させた後、トリエチレングリコールジビニルエ・テル3、0gを添加した。0、5時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、201、の純水に添加したところ、白色関体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得ら20 れたポリマ・は下配示性式(Polym.6)で示される構造を行していた。

【0253】【合成例7」21のフラスコに合成例1で得られたポリ、p セドロギシスチレン メタクリル酸メチルに100gをデトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30でで撹拌しながらエチルビにルエ・テル16.8gを添加し、1時間反応させた後、シクロヘギサンジメタノールジピニルエ・テル2.1gを添加した。0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液とせた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し6回分被精製した後、アセトンに溶媒交換し、201の純水に瘸下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

1

【0254】更に、得られた部分架橋化されたエトキシエチル化ポリ(p ヒドロキシスチレン・メタクリル酸エチル)50gをピリジン300gに溶解させ、40℃で撹拌しながら二炭酸ジーtert ブチル5、1gを添加した。1時間反応させた後、水101に反応液を稿下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、ア40セトン200mlに溶解させ、水21に滴ドし、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマ・は、下記示性式(Polym.7)で示される構造を行した。

【0255】「合成例8~16及び26、合成例6及び7と同様な方法により下配示性式(Polvm、8~16、26)で示されるポリマーを得た。

【0256】〔合成例17〕合成例1で得られたポリ (p)・ヒドロキシスチレン メタクリル酸メチル)を 1,4ープタンジオールジピニルエ・テル及び〔埃薩ジ 50 ・tert プチルと反応させ、下配示性式(Poly

m. 17) で示されるポリマーを得た。

【0257】 [合成例18] 合成例1で得られたポリ (p-ヒドロキシスチレンーメタクリル酸メチル) をエチルピニルエーテルと反応させ、下記示性式 (Poly m. 18) で示されるポリマーを得た。

【0258】 [合成例19] 合成例1で得られたポリ (p-ヒドロキシスチレンーメタクリル酸メチル) を二 炭酸ジーtertープチルと反応させ、下記示性式(Polym. 19) で示されるポリマーを得た。

【0259】 [合成例20~23] 合成例2~5で得5れたポリマーをエチル~1ープロペニルエーテル、1.4ープタンジオールジピニルエーテル及び二炭酸ジー t ertープチルと反応させ、下記示性式(Polym.20~23)で示されるポリマーを得た。

【0260】 [合成例24] 合成例1で得られたポリ (pーヒドロキシスチレンーメタクリル酸メチル)をエ <u>U</u>」 108

チルピニルエーテル及び二炭酸ジー tert ープチルと 反応させ、下記示性式(Polym.24)で示される ポリマーを得た。

【0261】 [合成例25] 合成例1で得られたポリ (pーヒドロキシスチレンーメタクリル酸メチル) をシ クロヘキサンジメタノールジビニルエーテルと反応させ、下記示性式 (Polym. 25) で示されるポリマーを得た。

【0262】得られたポリマーの構造は下記示性式の通 10 りであり、それぞれの置換率は表1に示す通りであった。なお、下記式において、Rは下記単位U 、、U、又はU、を分子間又は分子内架橋している架橋基を示し、 (R) は架橋基Rが結合している状態を示す。 【0263】

【化76】

(Polym.6~23)

 $\begin{array}{c|c} \underline{U_2} \\ \hline \\ -(CH_2C)_{pi} \\ \hline \\ OH \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ -(CH_2C)_{pi} \\ \hline \\ OH \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ -(CH_2C)_{pi} \\ \hline \\ OH \\ \end{array}$

<u>U₃</u>

CH₃

—(CH₂C)₀₂

C=O

O

[0264]

【化77]

Polym.1

109

Mw - 12,000Mw/Mn = 1.1

110

Polym.2

Mw = 11,000Mw / Mn = 1.5

Polym.3

Polym.4

Mw = 7,000Mw/Mn = 1.1

[0265]

【化78】

H H (CH₂C)₀₈₀ (CH₂C)₅₁₆

Mw - 13,000Mw/Mn = 1.2

Polym.5

Mw = 12,000Mw/Mn = 1.2

[0266]

【化79】

111

Polym.6

Polym.7

$$\begin{array}{c} H \\ R\colon -\overset{\downarrow}{C}-O-CH_2- & -\overset{\downarrow}{C}-CH_2-O-\overset{\downarrow}{C}-\\ CH_3 \\ \text{[4: 8 0]} \end{array}$$

[0267]

113 **Polym.8**

Polym.9

[0268]

Polym.10

Polym.11

[0269]

【化82】

Polym.12

$$R: -\overset{\text{II}}{\overset{}{\overset{}{\text{CH}_3}}} - \overset{\text{CH}_3}{\overset{}{\overset{}{\text{CH}_3}}} - \overset{\text{II}}{\overset{}{\overset{}{\text{CH}_3}}} - \overset{\text{II}}{\overset{}{\text{CH}_3}} - \overset{\text{II}}{\overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{II}}{\overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{II}}{\overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{II}}{\overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{II}}{\overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{II}}{\overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3} - \overset{\text{CH}_3} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{\text{CH}_3}} - \overset{$$

Polym.13

[0270]

【化83】

Polym.14

Polym.15

$$\begin{array}{c} H \\ R \colon -\overset{\mid}{\text{C}} -\text{O} - (\text{CH}_2)_2 \text{OCONH} - & H \\ \overset{\mid}{\text{C}} +\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \overset{\mid}{\text{C}} + \\ \overset{\mid}{\text{C}} +\text{H}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$$

[0271]

【化84】

Polym.16

Polym.17

[0272]

[化85]

123 Polym.18

$$Mw = 14,000$$

 $Mw/Mn = 1.1$
 $p2/(p2 + p1) = 0.35$

Polym.19

[0273]

【化86】

Polym.20

Polym.21

[0274]

【化87】

127

Polym.22

Polym.23

[0275]

【化88】

Polym.24

129

$$\begin{array}{l} \text{Mw} - 14,\!000 \\ \text{Mw/Mn} - 1.1 \\ \text{p21/ (p21 + p22 + p1)} & 0.25 \\ \text{p22/ (p21 + p22 + p1)} & = 0.05 \end{array}$$

Polym.25

[0276]

[化89]

Polym.26

$$R'\colon \overset{H}{\overset{-}{\text{C}}} - O \overset{C}{\overset{-}{\text{C}}} - O \overset{H}{\overset{-}{\text{C}}} - C \overset{H}{\overset{-}} - C \overset{H}{\overset{-}{\text{C}}} - C \overset{H}{\overset{-}{\text{C}}} - C \overset{H}{\overset{-}{\text{C}}} - C \overset{H}{\overset{-}} -$$

[0277]

【表1】

	133									134		
		粗成比						P (HS/MMA)	n (155 /1044) (6	龍分子 化台物		
ı	合成例	pl p2		(D Mw	Mw/Ma	化合物 のMw				
L		pll	p12	p21	p22	Q1	q2					
L	(Polym.6)	2.4	ь8	21	.6	20	0	12,000	1.1	18,000		
Ĺ	7 (Pol ym .7)	2.4	49.6	21.6	6.4	2 0	0	12,000	1.1	19,000		
Γ i	8 (Pclym.8)	8	62.8	19	1.2	20	0	12,000	1.1	35,000		
	9 (Polym.9)	5.6	62.4	8	4	20	0	12,000	1.1	27,000		
Ī	10 (Polym.10)	3.2	48 .8	2	8	20	0	12,000	1.1	21,000		
Ĺ	(Polym.11)	5.6	64.4	2	ю —	20	U	12,000	1.1	28,000		
	12 (Polym,12)	8	58	1	6	20	0	12,000	i.1	36,000		
ŗ	13 (Polym.13)	4.4	54.8	21	3.0	20	0	12,000	1.1	25,000		
	14 (Polym.14)	4.4	54.2	16.8	4	20	υ	12,000	1.1	25,000		
[15 (Polym.15)	1.0	64.2	2	4.8	20	0	12,000	1.1	16,000		
ĺ	16 (Polym_16)	4.4	57.2	14.4	4	20	0	12,000	1.1	24,000		
	17 (Polym-17)	3.2	62.4	1	4.4	20	0	12,000	1.1	20,000		
ĺ	18 (Polym.18)	0	52	1	28	20	0	12,000	1.1	14,000		
	19 (Polym_19)	0	64		16	20	0	12,000	1.1	14,000		
į	20 (Polym.20)	5	70	18	4	5	0	11,000	1.5	25,000		
֭֭֭֡֝֝֝֟֝֝֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֜֜֜֜֜֜֓֓֓֓֓֓֓֡֓֜֜֜֜֓֓֡֓֜֜֜֡֓֜֡֓	21 (Polym,21)	5	37	17	3	38	0	7,000	1.2	20,000		
i	22 (Polym.22)	4	65	16	5	10	0	13,000	1.2	21,000		
į	23 (Polym.23)	5	64	20	в	4	1	12,000	1.2	26,000		
	24 (Polym,24)	0	56	20	4	20	0	12,000	1.1	14,000		
	25 (Polym.25)	12	68	0	0	20	0	12,000	1.1	48,000		
!	28 (Polym.28)	2	50	22	8	20	D	12,000	1.1	25,000		

P (HS/MMA):ポリ (ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)

【0278】【実施例、比較例】上記合成例で得られた高分子化合物(Polym.6~17、Polym.20~23、26)をベース樹脂、下記式(PAG.1~15)で示される酸発生剤、下記式(DRR.1~4/で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式(ACC.1、2)で示される分子内に三CCOOHで示される基を有する芳香族化合物、下記式(DYE.1、2)で示される紫外線吸収剤から選ばれるレジスト材料用成分を溶剤に溶解し、衰2、3に示す組成でレジスト被を調合した。必要に応じて、界面活性剤フロラードでFC-430(住友スリーエム(株)製1、0、1部を加大、成膜性を改善した。

【0279】また、比較のため、上記合成例で得られた 高分子化合物(Polym. 18、19、24、25) をベース樹脂として上記と同様にレジスト液を表4に示す組成で調合した。 【0280】これら各組成物を0.1µmのチフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した。これをシリコンウエハー上へスピンコーディングし、このシリコンウエハーを100℃のホットプレートで90秒間ペークした。

40 【0281】そして、エキシマレーザ・ステッパ・「ニコン社、NSR-2005EX NA-0.5)を用いて観光し、110℃で90秒間ペークを厳し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ボジ型のパタ・ンを得ることができた。【0282】得られたレジストパタ・ンを次のように評価した。まず、感度(Eth)を求めた。次に0.24μmのラインアンドスペースのトップとボトルを1:1で解像する観光量を厳適電光量(感度:Eop)として、この観光量における分離しているラインアンドスペースの長小線幅を評価レジストの解像度とした。同一課

光量での露光から加熱処理までの時間経過(PED)を 2時間とした際の解像度も観察した。また、解像したレ ジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観 察し、耐熱性試験として、このレジストパターンを13 0℃で10分間ホットブレート上にて加熱し、加熱前後 でのパターン形状の変化を観察した。

【0283】レジスト組成を表2~4、実施例の評価結果を表5並びに比較例の評価結果を表6に示す。

[0284]

【化90】

$$(CH_3)_3CO - \bigcirc -S^- CH_3 - \bigcirc -SO_3^-$$
 (PAG.1)

$$CH_3 - \bigcirc O - CH_2 - \bigcirc O$$

$$NO_2$$

$$NO_2$$

$$NO_2$$

$$CH_3 - \left(\begin{array}{c} O & O \\ -S - C - S \\ O & N_2 \end{array} \right) - CH_3$$
 (PAG.4)

$$(CH_3)_3CO$$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$

[0285]

50 【化91】

$$(CH_3)_2N$$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$

$$(CH_3)_3CO - \bigcirc -S^* CF_3 - SO_3$$
 (PAG.9)

[0286]

【化92】

(PAG.11)

(PAG.12)

(PAG.13)

(PAG.14)

$$CH_3$$
 C
 CH_3
 CH_4
 CH_3
 CH_4
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_7
 CH_8
 CH_8
 CH_8
 CH_8
 CH_8
 CH_9
 $CH_$

(PAG.15)

[0287]

【化93】

$$\begin{array}{c} CH_3\\ CH_3CH_2OCH-O- \\ CH_3\\ CH_3\\ COO \cdot CHOCH_2CH_3\\ COO \cdot CHOCH_2CH_3\\ CH_3\\ \end{array} \tag{DRR.2}$$

(DRR.3)

tert ブトキシカルボニル基 平均置換率50%

(DRR.4)

[0288]

$$R^{"}O$$
 CH_{2}
 CH_{3}
 CH_{3}
 $OR"$
 $ACC.2$

特開平10-265524

144

COOC(CH₂)₃
DYE.1

$$D=H$$
 X is O_2 O_2 O_3 O_4 O_4 O_5 O_5 O_6 O_7 O_8 O_8 O_8 O_8 O_9 O_9

【0290】 【表2】

	145					146
実		レジスト	材料組成物	(括弧内:組成比(単位:	理量部))	
第一例	ベース	發発生剤	济州制西州	塩基件化合物	その他の 薬加剤	有機溶剤
1	Po:ym.6 (80)	PAG.1 (3)	-	-	-	PGMEA (590)
2	Polym.7 (80)	PAG.2 (3)	-	-	-	PGMEA (530)
3	Polym.8 (80)	PAG.3 (3)				DGLM (300)
4	Polym.9 (80)	PAG.4 (3)	-	トリエタノールアミン (0.1)	_	PGMEA (530)
5	Polym,10 (80)	PAG.5 (3)	-	2 - ヒドロキシピリジ ン (0.11)	· _	PGMEA (530)
6	Polym.11 (80)	PAG.6 (3)	DRR.1 (16)	テトラエチレンジアミ ン (0.09)	_	PGMEA (530)
7	Polym.12 (80)	PAG.1 (3.5) PAG.8 (0.5)	DRR.3 (16)	→ ノリン (0.09)	-	EIPA (580)
8	Polym, 13 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	N - エチルジエタノール アミン (0.1) ピペリジンエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
9	Polym.14 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	トリエタノールアミン (0.1) 1,8 – ジアザビンクロウ ンデセン (0.06)	ACC.1 (0.5)	PGMEA (530)
10	Polym.15 (80)	PAG.9 (2) PAG.7 (1)				FI. /BA (510)
11	Polym.16 (80)	PAG.9 (2) PAG.10 (1)	DRR.4 (8)	N.N - ジメチルアセトア ミド (5.0)	_	EL./BA (510)
12	Polym, 15 (50) Polym, 17 (30)	PAG. 1	-	トリプチルアミン (0.03)	-	PGMEA (590)
13	Polym.14 (35) Polym.19 (45)	PAG9	-	N.N - ジエチルエタノー ルアミン (0.1)	ACC.1 (1)	PGMEA/ EL (530)

				 		148
実施		レジスト	材料組成物	[括弧内:組成比(単位:	重量部)]	_
#	ベース 樹 脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の 番加剤	有機溶剂
14	Polym,13 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	_	N.N.N'.N' ーテトラメチ ルエチレンジアミン (0.05)	DYE,1 (1,2)	PGMEA (530)
15	Polym.14 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
16	Polym.15 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	-	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
17	Polym.16 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	_	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4) ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
18	Polym.6 (80)	PAG.1 (1) PAG.13 (1)_	DRR.1 (4) DRR.3 (4)	Nーメチルピロリドン (0.05)		PGMEA/ EP (530)
19	Polym.6 (80)	PAG.1 (1) PAG.14 (1)	DRR.2 (4) DRR.4 (4)	N - メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA/ CH (630)
20	Polym.26 (80)	PAG.1 (2)	_	トリス {2- (2-メトキ シメトキシ) エチル} ア ミン (0.1)	_	PGMEA (530)
21	Polym.7 (80)	PAG.1 (2)		N~メチルピロリドン (0.05)	_	PGMEA (530)
22	Polym,17 (80)	PAG.1 (1.5)	~	トリエタノールアミン (0.08)	_	PGMEA (630)
23	Polym.20 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
24	Polym.21 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	_	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
25	Polym.22 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)		ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
26	Polym.23 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.06)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)

[0292]

【表 4 】

				132 1 1					
比	レジスト材料組成物 (活弧内:組成比 (単位:鑑量部)]								
較例	ベース 樹 脂	酸発生剤	溶解制御剤	雄基性化合物	その他の 添加剤	有機溶剤			
1	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	_	N - メチルピロリドン (0,05)	_	PGMEA (530)			
2	Polym.19 (80)	PAG.1 (2)	_	N - メチルピロリドン (0,05)	-	PGMEA (630)			
3	Polym.24 (80)	PAG.1 (2)	_	Nーメチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)			
4	Polym.25 (80)	PAG.1 (2)	_	N - メチルピロリドン (0.05)	_	PGMEA (530)			

DGLM: ジエチレングリコールジメチルエーテルEL/BA:乳酸エチル (85重量%)と酢酸プチルEIPA:1-エトキシー2-プロパノール50 (15重量%)の混合溶液

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル

アセテート

PGMEA EP:プロピレングリコールモノメチルエー

・ テルアセチ・ト 〔90重量%) とピルピン酸エチル

- (1 () 甄量%) の混合溶液

PGMEA「CH:プロピレングリコールモノメチルエ

・ テルアセチ・ト ・9 0 質量%)とシクロヘキサノン ・ テルア・ト ・9 0 質量%)とシクロヘキサノン

(10重量%)の混合溶液

- PIGMEA TELITORレングリロールモノメチルエ

- テルアセテート(7.0重量%)と乳酸エチル(3.0重

量等にの混合溶液

[0293]

【表5】

				1 ' I			
变	感度 :	解像度	(µ m)	面牌/PEDS時間	耐熱性		
施例	Fop (mJ/cm²)	和幹	PED2時間	のプロファイル			
1	6.0	0.20	0.20	矩形			
2	7.0	0.20	0.20	矩形	C		
3	8.0	0.20	0.20	短形	0		
4	30.0	0.18	0.20	矩形	0		
ь	35.0	0.18	0.20	矩形	0		
в	25.0	0.18	0.18	短形	0		
7	18.0	0.18	0.18	矩形	0		
8	31.0	0.18	0.18	矩形	0		
9	30.0	0.18	0.18	矩形	C		
10	26.0	0.18	0.18	矩形	0		
11	20.0	0.18	0.18	矩形	0		
12	24.0	0.18	0.18	矩形	0		
13	22.0	0.18	0.18	维形	0		
14	23.0	0.20	0.20	若下順テーパー	0		
15	24.0	0.20	0.20	若不暇ナーバー	0		
_ 16	23.0	0.20	0.20	若干順テーパー	0		
17	24.0	0.20	0.20	若干蔵テーパー	0		
18	19.0	0.18	0.18	矩形	0		
19	20.0	0.18	0.18	短形	0		
20	20.0	0.18	0.18	矩形	0		
21	21.0	0.18	0.18	党形	0		
22	28.0	0.20	0.20	矩形	0		
23	24.0	0.18	0.18	矩形	0		
24	20.0	0.18	0.18	類形	0		
2 ʻ0	24.0	0.20	0.20	矩形	0		
28	18.0	0.18	0.18	姫形	0		

耐熱性 〇: 加熱前後のパターン形状の変化なし

151

比	感度: Eop	解像医	E (µ m)	圆時∕PED2時間	Zilen Mi
較例	(mJ/cm²)	即時	PED2時間		耐熱性
1	20.0	0.22	0.20	矩形/ 逆テーパー	×
2	22.0	0.22	解像せず	短形とず	×
3	21.0	0.22	0.26	矩形/ エートップ	×
4	17.0	0.38	0.24	矩形/ 逆テーパー	0

[0297]

【表7】

20

耐無性 〇:加熱前後のパターン形状の変化なし ×:加熱後、拠型れのためパターン劣化

【0295】次に、上記実施例1、4、11、14のレ ジスト組成物に、アセチレンアルコール誘導体として下 記構造式のサーフィノールE1004(日信化学工業 (株) 製) を全体の 0.05重量%となるように添加し たレジスト組成物につき、パーティクル(異物)の増加 に関する保存安定性を観察した。結果を下記表7に示 す。この際、液中パーティクルカウンターとしてKL-20A(リオン(株)製)を使用し、40℃保存による 加速試験での 0. 3 μ m以上のパーティクルサイズにつ いてモニターした。

[0296]

[化96]

サーフィノールE1004

$$(CH_{2}CH_{2}O)_{nr}-H$$

$$O CH_{3}$$

$$CH_{2}-C-C=C-C-CH_{2}CH$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{7}$$

$$CH_{8}$$

$$CH_{1}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}CH_{2}O)_{rr}-H$$

m' + n' = 3.5

		濾過直後(個/ml)	無添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)	添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)
	1	4	25	6
裹	4	5	23	8
実施例	11	4	18	4
	14	4	22	5

フロントページの続き

(51) Int. Cl. *

識別記号

庁**内整理番号**

FΙ

502

技術表示箇所

H01L 21/027

HOIL 21/30

(72)発明者 名會 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 1 信毬化学工装株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

		;

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10265524 A

(43) Date of publication of application: 06 . 10 . 98

(51) Int. CI

C08F 12/24

C08F 8/00

C08F 20/06

C08F 20/12

G03F 7/039

H01L 21/027

(21) Application number. 10017972

(71) Applicant:

SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22) Date of ring: 14 . 01 . 98

(72) Inversion

MOTOUMI KIYOSHI WATANABE OSAMU WATANABE SATOSHI **NAGURA SHIGEHIRO** ISHIHARA TOSHINOBU

24 . 01 . 97 JP 09 26026 (30) Priority

(54) HIGH MOLECULAR COMPOUND AND CHEMICALLY AMPLIFYING POSITIVE TYPE RESIST MATERIAL

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED. To obtain the subject new compound useful as a more sensitive and high resolution resist material.

SOLUTION: This high molecular compound having 1,000-500,000 weight average molecular weight has a repeating unit of the formula [R1 is H or methyl; R2 is a 1-8C alkyl; R3 is H; R4 is COOR5 (R5 is H, etc.); (x) is 0 or a positive integer; (y) is a positive integer; (p) and (q) are each a positive number, etc.], in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with one or more kinds of an acid unstable group, and a part of the remaining phenolic hydroxyl group and/or carboxyl group reacts with an alkenyl compound or a halogenated alkyl ether compound to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol % total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group

		•

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265524

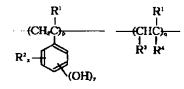
(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

	識別記号		F	ĺ					
2/24			C 0	8 F	12/24				
8/00					8/00				
0/06					20/06				
0/12					=				
-,	601		Gn	3 F			601		
., 000		審查請求			•	1 FD			最終質に続く
	特顧平 10−17972		(71)	· 出實/	· 人 0000	02060			
					信越	化学工業	株式会社		
	平成10年(1998) 1 月14日		ı		東京	都千代田	区大手町	-:丁	月6番1号
			(72)	発明:	首 本海	滑			
長番号	特順平9-26026				新潟	県中頸城	郡颈城村	大字i	有福島28 -1
	平 9 (1997) 1 月24日				信息	化学工業	株式会社	合成	支術研究所内
国	日本 (JP)		(72)	発明	首 波辺	备			
					新潟	県中頚城	郡頸城村	大字i	西福島28-1
					信越	化学工業	株式会社	合成	支術研究所内
			(72)	発明。					
					新選	県中石城	郡稻城村	大字间	西福島28-1
			ı						
			/7A	/h.m=					
			(/4)	代理人	人 开焊	土 小島		(31	146)
	8/00 0/06 0/12 7/039	2/24 8/00 0/06 0/12 7/039 6 0 1 特顯平10-17972 平成10年(1998) 1 月14日 發番号 特顯平9-26026 平 9 (1997) 1 月24日	2/24 8/00 0/06 0/12 7/039 6 0 1 審查請求 特顯平10-17972 平成10年(1998) 1 月14日 経番号 特顯平9-26026 平 9 (1997) 1 月24日	2/24 C0 8/00 0/06 0/12 7/039 601 G0 審查請求 未請求 特願平10-17972 (71) 平成10年(1998) 1 月14日 (72) 受番号 特願平9-26026 平 9 (1997) 1 月24日 野国 日本 (JP) (72)	2/24 C08F 8/00 0/06 0/12 7/039 601 G03F 審查請求 未請求 請求 特顧平10-17972 (71)出版 平成10年(1998) 1 月14日 (72)発明報 日本(JP) (72)発明報	2/24 C 0 8 F 12/24 8/00 8/00 0/06 20/06 20/06 20/12 7/039 6 0 1 G 0 3 F 7/039 審査請求 未請求 請求項の数1 特願平10-17972 (71)出職人 0000 信越 平成10年(1998) 1 月14日 東京 (72)発明者 本海 (72)発明者 本海 (72)発明者 大海 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (73)発明者 (73)	2/24	2/24 8/00 8/00 8/00 8/00 20/06 20/06 20/12 20/12 7/039 6 0 1 審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 78 年齢期平10-17972 (71)出職人 000002060 信越化学工業株式会社 平成10年(1998) 1 月14日 東京都千代田区大手町 (72)発明者 本海 情 (72)発明者 本海 情 (72)発明者 1月24日 日本(JP) (72)発明者 1月24日 1月24日	2/24 8/00 8/00 8/00 8/00 20/06 20/06 20/12 20/12 7/039 6 0 1 審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 78 頁) 特職平10-17972 (71)出版人 000002060 信館化学工業株式会社 平成10年(1998) 1 月14日 東京都千代田区大手町二丁 (72)発明者 本海 清 新潟県中頸城郡頸城村大字 (72)発明者 接近 修 新潟県中頸城郡頸城村大字 (72)発明者 接近 接近 接近 接近 接近 接近 接近 接

(54) 【発明の名称】 高分子化合物及び化学増幅ポジ型レジスト材料

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、残りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーデル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基



により架橋され、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の $0 \sim 8.0$ モル%である $Mw1,000 \sim 5.0$ 0,000の高分子化合物。(R^1 はH又はCH₃、 R^2 はアルキル基、 R^3 はH、 R^4 はエステル基、又は R^3 と R^4 は結合して COOCO となる。 $x+y \leq 5$ 、p+q-1、 $0 < q \neq (p+q) \leq 0.9$ 。)

(1)

【効果】 感度、解像性、プラズマエッチング耐性、レジストパターンの耐熱性に優れ、パターンがオーバーハ

ング状になりにくく、寸法制御性に優れている。

	·	*

【化1】

【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル*

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & R^1 \\
\hline
(CH_2C)_p & (CHC)_q \\
\hline
R^2_x & R^4
\end{array}$$

(式中、R'は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^3 は水素原子、 R^4 は一 $COOR^3$ (R^5 は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非慣換のフェニル基を示す。或いは、 R^3 と R^4 は互いに結合し一COOCOーとなっていてもよい。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、 $x+y \le 5$ を満足する数であり、p、qは正の数であり、p+q=1、0 < q/ $(p+q) \le 0$.9を満足する数である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で示される繰り返し単※

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & R^1 \\
\hline
(CH_2C)_{p_1} & (CH_2C)_{p_2}
\end{array}$$

$$R^2_x \longrightarrow R^2_k \longrightarrow (OH)_m$$

$$(OR^8)_n$$

(式中、Rは水酸基又はOR*基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R'は水素原子又はメチル基を示し、R'は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R'は水素原子、R'は一COOR*(R'は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R'とR'は互いに結合し、COOCO-となっていてもよい。R'は酸不安定基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。k、mは0又は正の整数、nは正の整数であり、k+m+n≤5を満足する数である。p1、p2は正数、q1、q2は0又は正数であるが、q1とq2が同時に0となることはなく、かつ0<p1/(p1+p2+q1+q2)<0.8、★

* 化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500、000の高分子化合物。

2

(1)

※位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC・O・C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1、000~500、000の請求項1記載の高分子化合物。

 $\begin{array}{cccc}
R^{1} & R^{1} \\
& \downarrow \\
& \leftarrow (CHC)_{q1} & \leftarrow (CH_{2}C)_{q2} \\
& \downarrow \\
R^{3} & R^{4} & C=O \\
& \downarrow \\$

★ 0 < p 2 / (p 1 + p 2 + q 1 + q 2) < 0. 8、0 < (p 1 · q 2) / (p 1 + p 2 + q 1 + q 2) < 0. 8、p 1 + p 2 + q 1 + q 2 = 1を満足する数である。)

【請求項3】 下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(4 a)又は(4 b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の請求項2記載の高分子化合物。

【化3】

40

		=		•
				•

(3)

* 1 1、 p 1 2、 p 2 は正数、 q 1、 q 2 は 0 又は正数で あるが、q1とq2が同時にOとなることはなく、かつ

0

0. 8, 0

2) < 0.8, 0 < (p 1 1 + p 1 2 + q 2) / (p 1

1+p 1 2+p 2+q 1+q 2) < 0. 8, p 1 1+p 12+p2+q1+q2=1を満足する数である。 x は

0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満 足する数である。k、mはO又は正の整数、nは正の整

」(式中、Rは水酸基又はOR'を示し、R'は水素原子 又はメチル基を示し、R²は炭素数1~8の直鎖状、分 岐状又は環状アルキル基を示す。R³は水素原子、R⁴は · COOR*(R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~ 5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換 された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R'と R1は互いに結合し COOCO となっていてもよ い。R'は下記-般式(5)で示される基、下記 般式 (6) で示される基、炭素数4~20の3級アルキル 基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリ ル基又は炭素数4~20のオキソアルキル基である。p*

数であり、k+m·n≤5を満足する数である。) 【化4】 (4 a)

(式中、R1、R1は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁷と R®とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R'、R*は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレ ン基を示す。R*は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状 のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。A は、c価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和 炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、※

(R"、R"は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分 岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R¹¹は炭素数1 ~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水紊基を 50 Rニはそれぞれ炭紊数1~18の直鎖状又は分岐状のア

※これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またそ の炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボ キシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されて いてもよい。Bは CO O-、-NHCO-O 又は NHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の 整数である。)

【化5】

(5)

(6)

示し、R"とR"、R"とR"又はR"とR"とは環を 形成していてもよく、環を形成する場合、R¹⁰、R¹¹、

ルキレン基を示す。Rⁿは炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示す。aは0~6の整数である。)

$$R^7$$
 $-C - (O - R^8)_{a} O - A' [-O - (R^9 - O)_{d} - C - \frac{1}{10^{-4}}]_{c}$
 R^8

(式中、R⁷、R⁸は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R'と R®とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R'、R"は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレ ン基を示す。R*は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状 のアルキレン基、dは0又は1~5の整数である。A' は、 c ' ' 価の炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のア ルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル 基、炭素数6~30のアリーレン基を示し、これらの基 はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子 に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、 アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよ い。Bは-CO O 、・NHCO-O 又は NHC ONH-を示す。c''は2~4、c'''は1~3の 整数である。) **※** 30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、x、y、p、qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【請求項7】 更に、(E):溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項5又は6記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項8】 更に、(F):添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項5乃至7のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項9】 更に、(G):添加剤として分子内に二 C-COOHで示される基を有する芳香族化合物を配合 したことを特徴とする請求項5乃至8のいずれか1項記 載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項10】 更に、(H):紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする請求項5万至9のいずれか1項記載★50

*【請求項4】 一般式(4a)又は(4b)で示される C-O-C基を有する架橋基が、下記一般式(4 a'')又は(4b'')で示される請求項3記載 の高分子化合物。

【化6】

(4 a''')

(4 b' ' ')

※【請求項5】 (A):有機溶剂

(B):ベース樹脂として請求項1、2、3又は4記載 の高分子化合物

(C):酸発生剤

20 を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に、(D):(B)成分とは別のベース樹脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項5記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【化7】

(1)

★の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項11】 更に、(I):アセチレンアルコール 誘導体を配合したことを特徴とする請求項5乃至10の 40 いずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が更に分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されていることを特徴とし、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると、露光前後のアルカリ溶解コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物及びこの高分子

	,
	,

化合物を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの 微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.5μm以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭6327829号公報等記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した速紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる三成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリー4-tert プトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内にtertープトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tertープチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基 30含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】更に、特開平6-100488号公報には、ポリ [3,4 ビス (2 テトラヒドロピラニルオキシ) スチレン]、ポリ [3,4 ビス (tert-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン]、ポリ [3,5-ビス (2 テトラヒドロピラニルオキシ) スチレン]等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】しかしながら、これらレジスト材料のベー 40 ス樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基がtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、空気中の塩基性化合物と反応して失活する結果、酸不安定基の分解が起こりにくくなり、そのレジスト材料のパターン形状がエートップ形状になり易い。一方、エトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、空気中の塩基性化合物の影響は少ないが、電光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという欠点を有したり、側鎖に嵩高い基を有 50

しているので、耐熱性が下がったり、感度及び解像度が 満足できるものではないなど、いずれも問題を有してお り、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このた

【0008】また、より高い透過性及び基板への密着性の実現と基板までの裾引き改善のため(メタ)アクリレートでの共重合体を使用したレジスト材料も報告されているが(特開平8-146610号公報)、この種のレ

めこれら問題の改善が望まれる。

ジスト材料は耐熱性に問題があった。

【0009】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物及び該高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

[0010]

20

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本 発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結 果、後述する方法によって得られる重量平均分子量が 1,000~500,000である分子内及び/又は分 子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋された1 種又は2種以上の酸不安定基を有する下記の新規高分子 化合物が、これをベース樹脂として用い、これに酸発生 剤等を添加した化学増幅ポジ型レジスト材料、特に酸発 生剤に加え、溶解制御剤を配合した化学増幅ポジ型レジ スト材料やこれに塩基性化合物を更に配合した化学増幅 ポジ型レジスト材料とした場合、レジスト膜の溶解コン トラストを高め、特に露光後の溶解速度を増大させるこ と、更に、分子内に≡C COOHで示される基を有す る芳香族化合物を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料 がレジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上で のエッジラフネスを改善させること、また、アセチレン アルコール誘導体を配合することにより、途布性、保存 安定性を向上させ、高解像度、露光余裕度、プロセス適 応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であ り、超LSI用レジスト材料として非常に有効であるこ とを知見した。

【0011】即ち、本発明は、下記の高分子化合物を提供する。

[1]下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC O - C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノー

9

ル性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を 超え80モル%以下の割合である電量平均分子量1,0 00~500,000の高分子化合物。

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数 $1 \sim 8$ の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^3 は水素原子、 R^4 は $-COOR^5$ (R^5 は水素原子 又は炭素数 $1 \sim 8$ の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数 $1 \sim 5$ のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、 R^3 と R^4 は互いに結合し COOCO となっていてもよい。 x は 0 又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x + y \leq 5$ を満足する数であり、 p 、 q は正の数であり、 p + q = 1 、 0 < q / (p + q) ≤ 0 . 9 を満足する数である。)

【0013】[11] 下記一般式(2) で示される繰り※

$$\begin{array}{c|c} R^1 & R^1 \\ \hline (CH_2C)_{\rho l} & (CH_2C)_{\rho z} \\ \hline R^2_x & R^2_k & (OII)_m \end{array}$$

(式中、Rは水酸基又はOR⁶基を示し、少なくとも1 個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示 し、R²は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のア ルキル基を示す。R'は水素原子、R'は COOR *(R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状も しくは環状のアルキル基) 又は炭素数1~5のアルキル 基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非 置換のフェニル基を示す。或いは、R3とR1は互いに結 合し COOCO-となっていてもよい。R*は酸不安 定基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であ り、x+y≤5を満足する数である。k、mは0又は正 の整数、nは正の整数であり、k+m+n≦5を満足す る数である。 p 1 、 p 2 は正数 、 q 1 、 q 2 は 0 又 は 正 40 数であるが、q1とq2が同時に0となることはなく、 かつ0 < p1/(p1+p2+q1+q2) < 0.8、 0

* [0012] 【化8】

(1)

- ※返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-〇・C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の[1]記載の高分子化合物。
- 20 [0014]

★ (p1+q2) / (p1+p2+q1+q2) < 0. 8、p1+p2+q1+q2=1を満足する数であ 30 る。)

【0015】 [III]下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子がとれて、その酸素原子が下記一般式(4a)又は(4b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の[II]記載の高分子化合物。【0016】

【化10】

			_
		•	
		,	

(3)

「(式中、Rは水酸基又はOR*を示し、R*は水素原子 又はメチル基を示し、R*は炭素数1~8の直鎖状、分 岐状又は環状アルキル基を示す。R*は水素原子、R*は 一COOR*(R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖 状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~ 5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換 された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R*と R*は互いに結合し-COOCO となっていてもよ い。R*は下記一般式(5)で示される基、下記一般式 (6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル 基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリ*20

*ル基又は炭素数 4~20のオキソアルキル基である。 p 11、p12、p2は正数、q1、q2は0又は正数であるが、q1とq2が同時に0となることはなく、かつ0<p11/(p11+p12+p2+q1+q2)<0.8、0<p2/(p11+p12+p2+q1+q2)<0.8、0<(p11+p12+p2+q1+q2)/(p11+p12+q2)/(p11+p12+p2+q1+q2)<0.8、p11+p12+p2+q1+q2)<0.8、p11+p12+p2+q1+q2=1を満足する数である。x、y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)【0017】

(式中、R'、R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R'とR*とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR'、R*は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R*は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。Aは、c価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、※

$$R^{10}$$
 $-C-OR^{12}$
 R^{11}

(R¹⁰、R¹¹は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R¹²は炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R¹⁰とR¹¹、R¹⁰とR¹¹又はR¹¹とR¹²とは環を

※これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは CO-O-、-NHCO O 又はNHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の整数である。)

【0018】 【化12】

(5)

(6)

形成していてもよく、環を形成する場合、R¹⁰、R¹¹、R¹¹はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹³は炭素数4~20の3級アルキ50 ル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシ

,
-

リル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式 (5) で示される基を示す。 a は0~6の整数である。)]

【0019】 [IV] - 般式(4a) 又は(4b) で示されるC-O C Eを有する架橋基が、下記一般式(4*

$$R^7$$
 $-C - (O - R^8)_d O - A^7 [-O - (R^9 - O)_d - C - \frac{1}{12^{-1}}]$
 R^6

(式中、R'、R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R'とR*とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR'、R*は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R*は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~5の整数である。A'は、c'、価の炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6~30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、NHCO-O-又は-NHCONH・を示す。c'、は2~4、c'、、は1~3の整数である。)

[V] (A):有機溶剂

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} & R^{1} \\
\hline
(CH_{2}C)_{p} & (CHC)_{q} \\
R^{2}_{x} & R^{3} & R^{4}
\end{array}$$

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、x、y、p、qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0023】 [VII] 更に、(E):溶解制御剤を配 40 合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。 [VIII] 更に、(F):添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[IX] 更に、(G):添加剤として分子内に≡C-C OOHで示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[X] 更に、(H):紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[XI] 更に、(I): アセチレンアルコール誘導体を 50

14

* a''') 又は(4 b''') で示される [I I I] 記 載の高分子化合物。

[0020] [化13]

(4 a' ' ')

(4 b''')

※(B):ベース樹脂として上記[I]、[II]、[I II]、又は[IV]記載の高分子化合物

(C):酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジス 20 ト材料。

【0021】 [V1] 更に、(D): (B) 成分とは別のベース樹脂として下配一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分價換した重量平均分子量3,000~300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[0022]

30 【化14】

×

(1)

配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料

【0024】ここで、上記のような高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、この高分子化合物は、特にC・O-C基を有する架橋基によって架橋されているため、溶解阻止性が大きく、電光後の溶解コントラストも大きいという利点を有している。

【0025】即ち、側鎖にアルコキシアルキル基が単独に付加したポリマーの場合、弱い酸により脱離反応が進行することからT トップ形状にはなり難いが、上述したように酸に対して敏感であるために露光から加熱処理までの時間経過に伴ってバターン形状が著しく細るという欠点がある。また、アルカリに対する溶解阻止効果が

		•	

低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点を有するものである。一方、フェノール性水酸基の側鎖をtert プトキシカルボニル基で保護したポリマーの場合、これをレジスト材料に配合すると、アルカリ溶解阻止性は良くなり、低置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い酸を発生させる酸発生剤が必要であり、そのような酸を使用すると上述したようにエートッ 10プ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0026】このようなポリマーに対して、上述したようにフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応によって得られる分子内及び/又は分子間でC-O・C基を有する架橋基で架橋させた高分子化合物を用いたレジスト材料は、主鎖に(メタ)アクリレート単位を含み、側鎖をアセタール基で保護したポリマーにおける耐熱性が低いという欠点、tertープトキシカルボニル基で保護したポリマーにおけるTートップ形状を形成し易いという欠点を解消するものである。

【0027】 方、本発明の高分子化合物の効果として、本発明の高分子化合物は酸に不安定であるC O C基を有する架橋基によって架橋され、酸不安定基によって保護されているため、レジスト膜の未露光部における重量平均分子量及びアルカリ現像液に対する溶解性が変化することはないが、レジスト膜の露光部の重量平均分子量は、発生した酸による分解を経て、更には酸不安定基の脱離を伴って架橋基及び酸不安定基によって保護する前のアルカリ可溶性ベース樹脂の重量平均分子量に戻るため、アルカリ溶解速度が未露光部に比べ大きく増大することから溶解コントラストを高めることができ、結果として高解像度化が達成できるものである。

【0028】また、C O C基を有する架橋基が酸によって分解されると、アルコール化合物(ジオール、ト*

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & R^1 \\
\hline
(CH_2C)_p & (CHC)_q \\
R^3 R^4
\end{array}$$

【0034】ここで、R'は水素原子又はメチル基を示し、R'は炭素数1~8、好ましくは1~5、より好ましくは1~3の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ロープチル基、イソプチル基、もertープチル基、シクロペキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。R'は水素原子、R'は一COOR'(R'は水素原子又は炭

* リオール、ポリオール化合物等)が生成されるが、その 親水性基によりアルカリ現像液との親和性が向上し、結 果として高解像度化が達成できる。

16

【0029】更に、レジスト材料を設計するに当たり、酸発生剤、添加剤の選択及び添加量の設定により、様々なアルカリ溶解速度の高分子化合物を必要とし、更にその高分子化合物の製造の再現性が要求されるが、上記高分子化合物を用いることにより酸不安定基及び架橋基の選択の制約及び置換基比率の制約を受けずに設計することが可能である。

【0030】即ち、上記高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、T-トップ形状になり易い、パターン形状が細る、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、レジスト膜の溶解コントラストを高めることが可能であり、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性、再現性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料となるものである。

【0031】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の新規高分子化合物は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が、更に分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されている重量平均分子量が1,000~500,000の高分子化合物である。

【0032】上記高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物である。

【0033】 【化15】

50

(1)

素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル 基)又は炭素数1~5のアルキル基(例えば、メチル 基、エチル基、tertープチル基等)、ハロゲン原子 (塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)もしくはシアノ基で置 換された又は非置換のフェニル基を示す。或いは、R³ とR'は互いに結合し-COOCO-となっていてもよ い。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、 x+y≤5を満足するものであるが、yは1~3、特に

		,

1~2であることが好ましい。p、qは正の数であり、 $p \cdot q = 1$ 、 $0 < q / (p + q) \leq 0$. 9を満足する数 である。

【0035】本発明の高分子化合物は、具体的には、下 記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子 化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び/又はカ ルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物もしく*

$$\begin{array}{c|c} R^{1} & R^{1} \\ \hline -(CH_{2}C)_{\overline{p_{1}}} & -(CH_{2}C)_{\overline{p_{2}}} \\ \hline R^{2}_{x} & R^{2}_{k} & -(OH)_{m} \end{array}$$

(式中、Rは水酸基又はOR*基を示し、少なくとも1 個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示 し、R²は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のア ルキル基を示す。R³は水素原子、R⁴は COOR b(Rbは水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状も しくは環状のアルキル基) 又は炭素数1~5のアルキル 基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非 置換のフェニル基を示す。或いは、R3とR1は互いに結 合し COOCO-となっていてもよい。R*は酸不安 定基を示す。 x は 0 又は正の整数、y は正の整数であ り、x+y≤5を満足する数である。k、mは0又は正 の整数、nは正の整数であり、k+m+n≤5を満足す る数である。p1、p2は正数、q1、q2は0又は正 数であるが、q1とq2が同時に0となることはない。 p 1 + p 2 = p、q 1 + q 2 - q であり、0 < p 1 / (p 1 + p 2 + q 1 + q 2) < 0.8, 0 < p 2 / (p %

(R¹¹、R¹¹は水素原子又は炭素数1~8、好ましくは 1~6、より好ましくは1~5の直鎖状、分岐状もしく は環状のアルキル基を示し、R"は炭素数1~18、好 ましくは1~10、より好ましくは1~8の酸素原子等 のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 R"とR"、R"とR"又はR"とR"とは環を形成し ていてもよく、環を形成する場合、R¹¹、R¹¹は それぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10、より好 ましくは1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示 す。R³は炭素数4~20、好ましくは4~15、より 好ましくは4~10の3級アルキル基、各アルキル基の 炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~2 0、好ましくは4~15、より好ましくは4~10のオ 50

* はハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得 られる分子内及び/又は分子間でC-O C基を有する 架橋基により架橋されている高分子化合物とすることが できる。

18

[0036]

【化16】

 $\frac{1}{2}$ 1 + p 2 + q 1 + q 2) < 0. 8, 0 < (p 1 + q 2) / (p1+p2+q1+q2) < 0.8, p1+p2+q 1 + q 2 = 1 を満足する数である。なお、p、q は上 記の通りである。)

【0037】ここで、R¹、R²の具体例、及びyの好適 範囲は上述した通りであり、nは1~2、mは0~1で 20 あることが好ましい。

【0038】上記フェノール性水酸基の水素原子と置換 される酸不安定基或いはR®の酸不安定基としては、種 々選定されるが、特に下記式(5)、(6)で示される 基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の 炭素数が1~6のトリアルキルシリル基又は炭素数4~ 20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

[0039]

【化17】

40

(5)

(6)

キソアルキル基又は上記一般式(5)で示される基を示 す。 a は 0~6 の整数である。)

【0040】R¹⁰、R¹¹の炭素数1~8の直鎖状、分岐 状もしくは環状のアルキル基としては、R²で説明した ものと同様の基が挙げられる。

【0041】R"としては、直鎖状、分岐状又は環状の アルキル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコ キシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベ ンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これら の基に酸素原子が介在した或いは炭素原子に結合する水 素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素 原子で置換されてカルボニル基を形成する下配式で示さ

 -		 	,

れるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

[0042]

【化18】

-(CH₂)₄OH

-(CH₂)₂O(CH₂)₃CH₃

-(CH₂)₂O(CH₂)₂OH

-(CH₂)₆OH

$$-CH_2 - CO$$

【0043】また、Rⁿの炭素数4~20の3級アルキル基としては、tert・プチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert アミル基等を挙げることができる。

【0044】各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルーtert プチル基等が挙げられ、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3・オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基等が挙げられる。

[0045]

【化19】

$$R'$$
 $-C - (O - R^8)_{a} O - A [-O - (R^9 - O)_d - C -]_{c}$
 R^8

(式中、R'、R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R'とR*とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR'、R*は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R*は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。Aは、c価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基(好ましくは炭素数1~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素50

* 【0046】 L記式 (5) で示される酸不安定基とし て、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エ トキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1・イ ソプロポキシエチル基、1 n プトキシエチル基、1 -イソプトキシエチル基、1 - sec-プトキシエチル 10 基、1 -- tert-プトキシエチル基、1 · tert · アミロキシエチル基、1 -エトキシーn -プロピル基、 1 シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル 基、エトキシプロピル基、1-メトキシ・1-メチルー エチル基、1-エトキシ-1・メチル・エチル基等の直 鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフラニ ル基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等 が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、プトキシエ チル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記 式(6)の酸不安定基として、例えばtert・プトキ 20 シカルボニル基、tert‐ プトキシカルボニルメチル 基、tert アミロキシカルボニル基、tert ア ミロキシカルポニルメチル基、1-エトキシエトキシカ ルボニルメチル基、2 テトラヒドロピラニルオキシカ ルボニルメチル基、2ーテトラヒドロフラニルオキシカ ルボニルメチル基等が挙げられる。

【0047】更に、上記C - O - C基を有する架橋基と しては、下記 - 般式(4a)又は(4b)で示される基 を挙げることができる。

【0048】 【化20】

(4 a)

(4b)

数6~30のアリーレン基)を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは一CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の整数である。)【0049】ここで、炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上述したものと同様のものを例示することができる。なお、Aの具体例は後述する。この架橋基(4a)、(4b)は、後述するアルケ

ニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0.05.0】架橋基は、上記式(4.a)、(4.b)のc'の値から明らかなように、2.6個に限られず、3.66~8.66の基でもよい。例えば、2.66の架橋基としては、F.*

$$R^{7}$$
 $-C-(O-R^{8})_{d}-O-A-O-(R^{9}-O)_{d}-C R^{8}$
 R^{8}

$$R'$$
 $-C-O-R^9-B-A-B-R^9-O-C R^8$

なお、好ましい架橋基は下記--般式(4 a''')又は ※【0052】 (4 b''')である。 ※ 【化22】

$$R'$$
 $-C-(O-R^{8})_{d}$ $O-A'$ $[-O-(R^{9}-O)_{d}-C-\frac{1}{2^{2^{-2}}}]_{c}$
 R^{8}

(式中、R'、R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R'とR*とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR'、R*は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R*は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~5の整数である。A'は、c'、価の炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のア

*記式(4 a')、(4 b')、3価の架橋基としては、 下記式(4 a'')、(4 b'')で示されるものが挙 げられる。

22

[0051]

【化21】

ルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル 基、炭素数6~30のアリーレン基を示し、これらの基 はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子 に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、 アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよ い。Bは一CO・Oー、-NHCO・O・又は NHC 50 ONH-を示す。c''は2~4、c'''は1~3の

			,
			•

整数である。)

【0053】本発明に係る高分子化合物としては、具体的な例として、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基の水素原子がとれてその酸素原子が上記一般式(4*

* a) 又は(4 b) で示されるC O C基を有する架橋 基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分 子化合物を挙げることができる。

[0054] [化23]

(3)

(式中、Rは水酸基又はOR*を示し、少なくとも1個は水酸基である。R*は水素原子又はメチル基を示し、R*は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を示す。R*は水素原子、R*は COOR*(R*は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基)又は炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子もしくはシアノ基で置換された又は非價換のフェニル基を示す。或いは、R*とR*は互いに結合し COOCO となっていてもよい。R*は下記一般式(5)で示される基、下記一般式(6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基又は炭素数4~20のオキ※

R¹⁰ -C-OR¹² R¹¹

(R¹⁰、R"は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R"は炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R"とR"、R"とR"とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R¹⁰、R"、R"はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R"は炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記・般式(5)で示される基を示す。aは0~6の整数であ★

※ソアルキル基である。p11、p12、p2は正数、q1、q2は0又は正数であるが、q1とq2が同時に0となることはない。p11+p12=p1であり、p11+p12+p2 - qであり、0<p11/(p11+p12+p2+q1+q2)<0.
 8、0<p2/(p11+p12+p2+q1+q2)<0.
 8、0<(p11+p12+p2)/(p11+p12+q2)/(p11+p12+q2)/(p11+p12+q2)/(p11+p12+q2)/(p11+p12+p2+q1+q2)
 8、0<(p11+p12+q2)/(p11+p12+q2)/(p11+p12+p2+q1+q2)<0.8、p11+p12+p2+q1+q2=1を満足する数である。x、y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)
 【0055】

(5)

(6)

★る。)

【化24】

【0056】ここで、R、R¹~Rⁿ、b、x、y、k、m、n、aの具体例、好適範囲は上記の通りである。

【0057】p11、p12、p2、q1、q2は上述 0 した数を示すが、より好ましくは、p11、p12、p 2、q1、q2の値は下記の通りである。

[0058]

【数1】

25
$$0 < \frac{p11}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.4, \quad 60.002 \le \frac{p11}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.2$$

$$0.4 < \frac{p12}{p11+p12+p2+q1+q2} < 0.8$$
, $49 & 0.5 \le \frac{p12}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.7$

$$0 < \frac{p2}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.6, \quad \Leftrightarrow \text{if } 0.1 \le \frac{p2}{p11+p12+p2+q1+q2} \le 0.4$$

$$0 \leq \frac{q1}{p(1+p(2+p(2+q)+q)2} \leq 0.5, \text{ (4) if } 0 \leq \frac{q1}{p(1+p(2+p(2+q)+q)2} \leq 0.3$$

$$0 \le \frac{q2}{p(1+p)2+p2+q1+q2} \le 0.3, \quad \text{(4)} \ \ \ 0 \le \frac{q2}{p(1+p)2+p2+q1+q2} \le 0.2$$

【0059】この高分子化合物の例としては、下記式 * [0060]

【化25】

(3'-1)~(3'-4)で示されるものを挙げるこ とができる。

(3' -1)

(3' - 2)

[0061]

【化26】

 _		
		•

【化27】

28

(3' - 3)

【化28】

(3' - 4)

【0064】上記式中、R1~R1、R10~R11、p1 1、p12、q1、x、y、k、m、nは上記と同様の 意味を示す。p21、p22は正数、a21、a22 1、q222は0又は正数であり、p21+p22 p 2、q21+q221+q222 q2を満足する数で ある。

【0065】この場合、p11、q21はそれぞれ架橋 基を有する単位の割合を示し、p2 (= p21+p2 2)、q22 (=q221+q222) はそれぞれ酸不 安定基を有する割合を示すが、(p21+q221)/ (p21+p22+q221+q222) は好ましくは $0.1 \sim 1$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1$ 、更に好ましく は0.7~1である。また、QはC-O-C基を有する 架橋基、典型的には上記式 (4 a) 又は (4 b) で示さ れる架橋基、特に式 (4 a') 、 (4 b') や (4 a'')、(4b'')、好ましくは(4a''')、

*橋基が3価以上の場合、上記式(3)において、下記の 単位の3個以上にQが結合したものとなる。

[0066]

【化29】

$$\begin{array}{cccc}
R^{1} & & & R^{1} \\
\hline
-(CH_{2}C) & & -(CH_{2}C) \\
\hline
R^{2}_{x} & & & C=0 \\
R & & & R
\end{array}$$

【0067】なお、式(3'1)、(3'-2)は分 子間結合、式(3'-3)、(3'-4)は分子内結合 をしている状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混 在していてもよい。 本発明の高分子化合物は、そのフ エノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部の水 素原子が酸不安定基及び上記C-O-C基を有する架橋 (4b''') で示される架橋基である。この場合、架*50 基で置換されているものであるが、より好ましくは、酸

•

不安定基と架橋基との合計が式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルポキシル基の全体に対して平均0モル%を超え80モル%以下、特に2~50モル%であることが好ましい。

【0068】この場合、式(1)におけるフェノール性 水酸基及びカルボキシル基の全体に対するC O C基を有する架橋基の割合は平均0モル%を超え80モル%以下、特に0.2~20モル%が好ましい。0モル%となると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0069】式(1)におけるフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体に対する酸不安定基の割合は、平均0モル%を超え80モル%以下、特に10~50モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0070】なお、C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明の高分子化合物において、C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有最は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0071】また、本発明の化合物はヒドロキシスチレン・(メタ)アクリレート共重合体であり、好ましくは q1+q2(=q)、即ち(メタ)アクリレート単位の割合が、p1+p2+q1+q2或いはp11+p12+p2+q1+q2(=p+q)全体に対して0モル%を超え90モル%以下、特に2~60モル%であることが好ましい。

【0072】この場合、q1+q2(q)の割合が0 モル%となると、光の透過性及び基板への密着性の向上 40 と基板上での裾引き改善の長所を引き出すことができな*

* くなり、解像度が悪くなる。一方、 q 1 + q 2 (= q) の割合が 9 0 モル%を超えると耐熱性及びドライエッチング耐性が低下する。

30

【0073】本発明の高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が、1、000~500、000、好ましくは3、000~30、000である必要がある。重量平均分子量が1、000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、500、000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が劣化してしまうからである。

【0074】更に、本発明の高分子化合物において、架橋される前のベース樹脂の分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために架橋数の設計がしづらく、同じ性能を持ったレジスト材料を製造するのが困難となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得る

には、分子量分布が1.0~1.5、特に1.0~1.3と狭分散であることが好ましい。ただし、これらに限定されるものではなく、分子量分布が1.5より大きいものを使用することも勿論可能である。

【0075】次に、本発明の高分子化合物の製造方法につき説明する。まず、上記一般式(1)或いは一般式(2)の化合物は、例えば下記一般式(i)、(ii)、(iii)、(iii)で示されるモノマーをラジカル重合又はリビングアニオン重合することにより得ることができる。

【0076】ここで、特にパターンルールが微細化されたレジスト材料に適用する場合は、上記の理由から単分散であることが望ましく、単分散の高分子化合物を得るには、一般的にラジカル重合等で重合した広い分子量分布を持ったポリマーを分別して単分散にする方法、リビングアニオン重合で単分散とする方法が採用できるが、前者の分別を行う方法は工程が複雑となるため、後者のリビングアニオン重合法が好適に用いられる。なお、共重合体の中ではリビングアニオン重合が不可能なモノマーもあるので、ラジカル重合が好適に用いられる共重合体もある。

[0077] [化30]

(式中、R¹、R²、R⁴、R⁴、x、y、k、m、nはそ

れぞれ上記と同様の意味を示す。)

		,
		•

40

【0078】本発明の高分子化合物をラジカル(共)重合によって得る場合、具体的には、まず重合開始剤を用いて上記式のモノマーのラジカル重合を通常の方法で行う。この場合、重合開始剤としては、通常使用されているものを通常量で使用することができるが、有機過酸化物、特に10時間半減期で40~90℃の有機過酸化物(例えばラウロイルバーオキサイド等)がより好適に用いられる。

【0079】また、上記ラジカル重合は有機溶媒中で行うことが好ましい。用いられる有機溶媒としては、具体 10 的に芳香族炭化水素、環状エーテル、脂肪族炭化水素溶媒(例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、n ヘキサン、シクロヘキサン等)やこれらの混合溶媒が挙げられるが、特にアセトンを使用することが好ましい。有機溶媒の使用量は通常モノマー濃度で10~50重量%が好ましい。

【0080】ラジカル電合条件は適宜調整し得るが、有機過酸化物の10時間半減期より20~50℃高い温度で3~10時間反応させることが好ましい。

【0081】また、本発明の高分子化合物をリビングアニオン重合で製造する場合、公知のリビングアニオン重合開始剤を用いて行うことができるが、特に単分散の上記高分子化合物を得るには、リビングアニオン重合開始剤の中でも有機金属化合物を用いることが好ましい。上記有機金属化合物としては、例えばπ ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、ナフタレンカリウム、アントラセンナトリウム、αーメチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム等の有機 30アルカリ金属等が挙げられる。なお、リビングアニオン重合開始剤の添加量は、設計分子量(ニモノマー重量/開始剤のモル数)の関係から計算される。

【0082】上記リビングアニオン重合は、一般に有機 溶媒中で行われる。用いられる有機溶媒としては、上記 ラジカル重合の場合と同様の溶媒が挙げられるが、特に テトラヒドロフランを使用することが好ましい。

【0083】重合に供するモノマーの濃度は1~30重量%が適切であり、反応は高真空下又はアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で撹拌して行うことが望ましい。反応温度は一78℃から使用する反応溶液の沸点温度まで任意に選択することができるが、特にテトラヒドロフラン溶媒では 78℃~0℃、ベンゼン溶媒を用いた場合には室温が好ましい。

【0084】重合反応は約10分~7時間とすることができ、重合反応の停止は、例えばメタノール、水、メチルプロマイド等の停止剤を反応系に添加することにより行うことができる。

*【0085】上記リビングアニオン重合反応は、モノマーが100%反応し、分子量を適宜調節することができるので、得られたポリマーの分子量分布が単分散 (Mw/Mn-1.0~1.5) となり得るものである。

32

【0086】上記式(i)、(ii)、(iii)で示されるモノマーをリビングアニオン重合させた後、加水分解し、更に加水分解によって生じた水酸基を部分的に酸不安定基で化学反応により保護することによって式

(1) 又は式(2) の高分子化合物を製造することができる。

【0087】なお、高分子化合物の分子構造は赤外吸収(IR)スペクトル及びH・NMRスペクトルによって容易に確認することができ、重量平均分子量分布の評価はゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって行うことができる。

【0088】本発明の高分子化合物を製造する方法としては、上記の重合方法により得られた高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基に一般式

(5)で示される酸不安定基を導入し、単離後、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でCーO・C基を有する架橋基により架橋させる方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でC O-Cで示される基により架橋させ、単離後、一般式(5)で示される酸不安定基を導入する方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が挙げられるが、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が好ましい。また、これによって得られた高分子化合物に、必要に応じて一般式

(6)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等の導入を行うことも可能である。

【0089】具体的には、第1方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と、下記一般式(5a)で示される化合物を用いる方法、第2方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(VII)又は(VIII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物と、下記一般式(5b)で示される化合物を用いる方法が挙げられる。

[0090]

【化31】

第1方法

$$\begin{array}{ccc}
R^8 & R^{78} \\
I & I \\
A & C & C & C & C
\end{array}$$
(1)

$$R^{8} R^{7a}$$
 $A + B - R^{8} - O - C = CH$; (1 1)

$$R^{II}$$

$$R^{IO}-CH=C-OR^{I2}$$
(5 a)

【0091】 ここで、R1、R2、R3、R4、R5、R5、 R¹¹、R¹²、x、y及びp11、p12、p2、q1、 q 2 は上記と同様の意味を示し、p 1 1 + p 1 2 + p 2 +q1+q2-1である。また、R[™]、R[™]は水素原 子又は炭素数1~7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキ ル基を示す。

【0092】更に、式(1)又は(11)で示されるビ ニルエーテル化合物において、Aはc価(cは2~8を 示す)の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭 化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、B 30 られる。 は CO O-、-NHCOO-又は-NHCONH を示し、R*は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のア ルキレン基を示し、dは0又は1~10の整数を示す。 【0093】具体的には、Aのc価の脂肪族もしくは脂 環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、好ま*

* しくは炭素数1~50、特に1~40のO、NH、N (CH₂)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在してもよい 非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ 素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6~5 0、特に6~40のアリーレン基、これらアルキレン基 とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に 結合した水素原子が脱離した c', 価 (c', は3~8 の整数) の基が挙げられ、更に c 価のヘテロ環基、この ヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げ

【0094】具体的に例示すると、Aとして下記のもの が挙げられる。

[0095] 【化32】

$$-CH_{2}CH_{2}-\ , \quad -(CH_{2})_{3}-\ , \quad -CH-CH_{2}-\ , \quad -(CH_{2})_{4}-\ , \quad CH_{3}$$

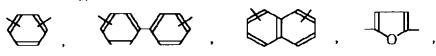
$$-(\mathrm{CH_2})_{6^-}$$
 , $$, $$ -CH2- $$ CH2- ,

 $-(CH_2CH_2O)_3-CH_2CH_2-$, $-(CH_2CH_2O)_{5-16}-CH_2-CH_2-$,

 $-(CH_2)_4 + (O-(CH_2)_4)_{5\sim 10}$,

 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$,

[0096]



$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} CF_3 \\ CF_2 \end{array} \end{array} \end{array} .$$

[0098]

【化35】

				•

【0099】一般式(I)で示される化合物は、例え ぱ、Stephen. C. Lapin, Polymer s Paint Colour Journal, 17 9 (4237)、321 (1988) に記載されている 方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとア セチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フ ェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応 により合成することができる。

【0100】式(1)の化合物の具体例として、エチレ

ルジピニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニ ルエーテル、1、3-プロパンジオールジピニルエーテ ル、1、3・プタンジオールジピニルエーテル、1、4 -プタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレング リコールジピニルエーテル、ネオペンチルグリコールジ ピニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエ ーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘ キサンジオールジピニルエーテル、1、4…シクロヘキ サンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコ ングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコー 50 ールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニル

	•

エーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、ト*

* リメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式(1-1)~(1-31)で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0101】 【化36】

$$CH_2=CH OCH_2CH_2O-CH_2CH_2O-CH=CH_2 \qquad \qquad (I-1)$$

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2O - CH-CH_2$$
 (1-2)

$$CH_2 = CH - OCH_2CH_2O - CH_2CH_2O - CH_$$

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2O-CH=CH_2$$
 (1-4)

$$CH_{2}=CH-OCH_{2}CH_{2}O-CH=CH_{2}$$

$$(I-5)$$

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2O$$

$$OCH_2CH_2O-CH=CH_2$$

$$(I-6)$$

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2O - CH_2CH_2O-CH-CH_2$$

$$(1-8)$$

$$CH_{2}CH_{2}O-CH=CH_{2}$$

$$CH_{2}CH_{2}O-CH=CH_{2}$$

$$OCH_{2}CH_{2}O-CH=CH_{2}$$

$$OCH_{2}CH_{2}O-CH=CH_{2}$$

[0102]

			,

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2O-CH_2CH_2O-CH=CH_2$$

$$CH_3$$

$$CH_3-OCH_2CH_2O-CH=CH_2$$

$$(I-10)$$

$$CH_2=CH OCH_2CH_2O-C-C-C-CH_2CH_2O-CH=CH_2 \qquad (1-11)$$

$$CH_{2}=CH-OCH_{2}CH_{2}O-C-C-C-CH=CH_{2}O-$$

$$CH_2$$
-CH-O-CH₂O-CH₂O-CH₂O-CH=CH₂ (I-13)

$$CH_2=CH-O-CH_3$$

$$CH_3=CH-O-CH_3$$

$$(1-14)$$

$$CH_z=CH-OCH_zCH_zO$$

N

OCH₂CH₂O-CH=CII₂

(1 - 15)

$$CH_2=CH-O-CH=CH_2 \qquad (I-16)$$

$$CH2=CH-O-CH=CH2$$
 (I - 17)

$$CH_2 = CH - O - O - CH = CH_2$$
 (I - 18)

[0103] [化38]

		,

$$CH_2=CH-O-$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CF_3$$

$$CH_2$$
= CH - O - CH = CH_2
 O - CH = CH_2
 O - CH = CH_2

$$(1 - 24)$$

[0104]

【化39】

		•

CH₂=CH-O

$$CH_3$$
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 $$O-CH=CH_2$$
 $CH_2=CH-O$
 $O-CH=CH_2$
 $O-CH=CH_2$

$$CH_{2}=CH-O$$

$$CH_{3}C-CH_{3}II_{3}C-CH_{3}$$

$$CH_{2}=CH-O$$

$$CH_{3}II_{3}C-CH_{3}$$

$$CH_{2}=CH-O$$

$$CH_{2}=CH-O$$

$$CH_{3}II_{3}C-CH_{3}$$

$$CH_{2}=CH-O \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2}CHCHCHCH_{2} \longrightarrow O-CH=CH_{2}$$

$$CH_{2}=CH-O-CH_{2}CH_{2}CHCHCHCH_{2} \longrightarrow O-CH=CH_{2}$$

$$CH_{3}=CH-O-CH=CH_{2}$$

$$H_3C$$
 CH_3 $O-CH=CH_2$ $CH_2=CH-O$ H_3C CH_3 $O-CH=CH_2$ $O-CH=CH_2$

[0105]

【化40】

		•	

30)

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3
 $O-CH=CH_2$
 $CH_2=CH-O$
 CH_3 CH_3
 $O-CH=CII_2$
 CH_3 CH_3

【0106】一方、Bが-CO-O-の場合の上記一般 式(II)で示される化合物は、多価カルボン酸とハロ ゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造する ことができる。 Bが СО О の場合の式(11)で 示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチ レンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテ ル、イソフタル酸ジエチレンピニルエーテル、フタル酸 20 ジプロピレンピニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレ ンピニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエ ーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル 酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビ*

 $R^{7a} - CH = C - O - R^9 - OH$

$$R^{9}$$

$$R^{7*} - CH = C - O - R^{9} - COOH$$

NH2

* ニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定 されるものではない。

50

【0107】更に、本発明において好適に用いられるア ルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式 (111)、(1V)又は(V)等で示される活性水素 を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナート基 を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエ ーテル基含有化合物を挙げることができる。

[0108] 【化41】

(III)

(IV)

(V)

(Rⁿ、R^s、R^sは上記と同様の意味を示す。)

【0109】Bが…NHCOO-又は-NHCONH--の場合の上記一般式(II)で示されるイソシアナート 基を有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック (大成社刊、1981年発行) に記載の化合物を用いる ことができる。具体的には、トリフェニルメタントリイ リレンジイソシアナート、2、4…トリレンジイソシア ナートの二量体、ナフタレン・1,5・ジイソシアナー ト、o トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリ フェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナ ート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナ※

※一トとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレ ンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシ アナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリ イソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上 記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有アルケニ ルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアル ソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ト 40 ケニルエーテル基を持つ種々の化合物ができる。このよ うな化合物として以下の式 (II 1)~(II-1 1) で示されるものを挙げることができるが、これらに 限定されるものではない。

[0110]

【化42】

	•
	•

CH₂=CHOCH₂CH₂OOCNII——NHCOOCH₂CH₂OCH=CH₂ (II 1)

CH₂=CHOCH₂CH₂OOCNH NHCOOCH₂CH₂OCH=CH₂ (II -- 2)

 $CH_2-CHOCH_2CH_2OOCNH- \bigcirc -NHCOOCH_2CH_2OCH=CH_2 \\ (\Pi-3)$

CH₂=CHOCH₂CH₂NHCNH——NHCNHCH₂CH₂OCH=CH₂ (II – 4)

CH₂=CHOCH₂CH₂OOCNH - NHCOOCH₂CH₂OCH=CH₂ ($\pi - 7$)

[0111]

【化43】

			•
			•

$$CH_2 = CHOCH_2OOCNH - CH_3 - NIICOOCH_2OCII = CH_2 \qquad (II - 9)$$

$$CH_2 = CHOCH_2NHCNH - CH_3 - NHCNHCH_2OCH = CH_2 \qquad (\pi - 10)$$

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2OOCNH - CH_2 - CH_2 - NHCOOCH_2CH_2OCH = CH_2 - (\Pi - 11)$$

【0112】上記第1方法においては、重量平均分子量 が1,000~500,000であり、好ましくは分子 量分布が1, $0\sim1$, 5の一般式(1) で示される高 分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の 1モルに対してp11+q21モルの一般式(I)、

で示される化合物を反応させて、例えば下記一般式(3) a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物を 得ることができる。

* + q 2 2 (q 2 2 1 + q 2 2 2) モルの一般式 (5 a)

54

[0113]

【化44】

(3a' - 1)

[0114]

【化45】

(3a' 2)

[0115]

(3a' 3)

[0116]

			•
			•

(3a' - 4)

(式中、m+n=yであり、m、n、x、y、p11、 p12、p2、q1、q22、R¹~R¹、R¹°~R¹²、 Qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0117】第1の方法において、反応溶媒としては、 ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラ ヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が 好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわ ない。

【0118】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、pートルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用最は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

【0119】反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

*【0120】上記反応を単離せずに一括して行う場合、一般式(1)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示される化合物の添加する順序は特に限定しないが、初めに一般式(5a)で示される化合物を添加し、反応が十分進行した後に一般式(1)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物を添加するのが好ましい。例えば一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示される化合物を同時に添加したり、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物を先に添加した場合には、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物を先に添加した場合には、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物の反応点の一部が反応系中の水分により加水分解され、生成した高分子化合物の構造が複雑化し、物性の制御が困難となる場合がある。

[0121] 【化48】

-	 	 	
			•
			•

第2方法

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} & R^{1} \\
\hline
(CH_{2}C)_{\overline{p}\Pi^{2}\overline{p}12^{3}\overline{p}2} & -(CH-C)_{\overline{q}\Pi^{2}\overline{q}2\Pi^{2}\overline{q}2} \\
R^{2} & R^{3} & R^{4}
\end{array}$$
(1')

$$\begin{array}{c}
R^8 \\
\Lambda + O - (R^9 - O)_{1a} C - R^7)_{c} \\
7
\end{array}$$
(V 1)

$$A = \{B - R^{9} - O - \stackrel{!}{C} - R^{7}\}_{c}$$

$$(V I I)$$

$$R^{11}$$
 R^{10a} - CH_2 - C - OR^{12}
 Z
(5 b)

(式中、R1~R4、R7~R9、R100、R11、R12、 x, y, p11, p12, p2, q1, q2, q22, A、B、c、dはそれぞれ上記と同様の意味を示し、Z はハロゲン原子(C1、Br又はI)である。)

【0122】なお、上記式 (VI) 、 (VII) の化合 物や式 (5 b) の化合物は、上記式 (1) 、 (1 1) の 30 ン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好まし 化合物や式(5 a) の化合物に塩化水素、臭化水素又は ヨウ化水素を反応させることにより得ることができる。 【0123】上記第2方法は、重量平均分子量が1,0 00~500、000であり、好ましくは分子量分布が 1.0~1.5の一般式(1')で示される繰り返し単 位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びカル ポキシル基の1モルに対してp11+q21モルの一般 式(VI)又は(VII)で示されるハロゲン化アルキ ルエーテル化合物及びp2+q22モルの一般式(5 b) で示される化合物を反応させて、例えば上記式(3) a'-1)~(3a'4)で示される高分子化合物を 得ることができる。

【0124】上記製造方法は、溶媒中において塩基の存 在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、アセト* *ニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチル アセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキ シド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2 種以上混合して使用してもかまわない。

【0125】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジ く、その使用量は反応する一般式(1')で示される高 分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の 1モルに対して0~50モル%であることが好ましい。 【0126】反応温度としては−50~100℃、好ま しくは0~60℃であり、反応時間としては0.5~1 00時間、好ましくは1~20時間である。

【0127】なお、上述したように、式(1')で示さ れる繰り返し単位を有する高分子化合物に式 (5 a) 又 は (5 b) の化合物を反応させて、下記式 (1'') で 40 示される化合物を得た後、これを単離し、次いで式 (I) 、(II) 或いは(VI)、(VII) で示され

る化合物を用いて架橋を行うようにしてもよい。

[0128]

【化49】

		•
		,

【0129】上記第1又は第2方法により得られた例え ば式 (3 a' - 1) ~ (3 a' 4) で示されるような 高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示 される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキ シル基の1モルに対してp22+q222モルの二炭酸 ジアルキル化合物、アルコキシカルボニルアルキルハラ イド等を反応させて一般式(6)で示される酸不安定基* *を導入したり、3級アルキルハライド、トリアルキルシ リルハライド、オキソアルキル化合物等を反応させて、 例えば一般式 (3b'-1) ~ (3b'-4) で示され る高分子化合物を得ることができる。

[0130] 【化50】

				•
				•

【化53】

		*
		•
		!
		;

(R¹~R¹、R¹⁰~R¹¹、p11、p12、p21、p22、q1、q21、q221、q222、x、y、m、n、a、Qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。) 【0134】上記式(6)の酸不安定基の導入方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

【0135】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0136】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対してq2モル%であることが好ましい。

【0137】反応温度としては $0\sim100$ ℃、好ましくは $0\sim60$ ℃である。反応時間としては $0.2\sim100$ 時間、好ましくは $1\sim10$ 時間である。

【0138】 三炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジーtert プチル、二炭酸ジーtertーアミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtertープトキシカルボニルメチルクロライド、tertーアミロキシカルボニルメチルクロライド、tert プトキシカルボニルメチルプロマイド、tertープトキシカルボニルメチルプロマイド、tertープトキシカルボニルエチルクロライド等が挙げられ、トリアルキルシリルハライドとしてはトリメチルシリルクロライド、ジメチルーtertープチルシリルクロライド等が挙げられる。

【0139】また、上記第1又は第2の方法により得られた一般式(3a'-1)~(3a'-4)で示される高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基及0プルボキ*50

* シル基の1モルに対して q 2 2 2 モルの3級アルキル化 剤、オキソアルキル化合物を反応させて3級アルキル化 又はオキソアルキル化することができる。

20 【0140】上記方法は、溶媒中において酸の存在下で行うことが好ましい。

【0141】反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0142】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p・トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p・トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

【0143】反応温度としては $-20\sim100$ ℃、好ましくは $0\sim60$ ℃であり、反応時間としては $0.2\sim100$ 時間、好ましくは $0.5\sim20$ 時間である。

【0144】3級アルキル化剤としてはイソプテン、2 -メチル 1 プテン、2-メチル-2-プテン等が挙 げられ、オキソアルキル化合物としてはα-アンジェリ カラクトン、2-シクロヘキセン-1 オン、5,6-40 ジヒドロ-2H-ピラン-2 オン等が挙げられる。

【0145】なお、一般式(3a'-1)~(3a'4)で示される高分子化合物を経由せずに直接下記一般式(3c'-1)又は(3c'-2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に一般式(6)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等を導入後、必要に応じて一般式

(5) で示される酸不安定基を導入することもできる。 【0146】

【化54】

			,
			•

(3c' - 1)

68

[0147]

【化55】

(3c' 2)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、Q、p11、p12、p 2、q1、q21、q22、x、yは上記と同様の意味 を示す。)

【0148】本発明の高分子化合物において、R'の酸 不安定基としては1種に限られず、2種以上を導入する ことができる。この場合、式(1')の高分子化合物の 全水酸基1モルに対してp21+q221モルの酸不安 定基を上記のようにして導入した後、これと異なる酸不 安定基を上記と同様の方法でp22+ q 222モル導入 かる操作を繰り返してそれ以上導入した高分子化合物を 得ることができる。

【0149】本発明の高分子化合物は、化学増幅ポジ型 レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発 明は、この高分子化合物をベースポリマーとする下記化 学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

* [VI] (A): 有機溶剤

(B):ベース樹脂として式(1)、(2)又は(3) の高分子化合物

(C):酸発生剂

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジス 卜材料。

[VII] 更に、(D): (B) 成分とは別のベース樹 脂として下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有 する高分子化合物のフェノール性水酸基及び/又はカル することによって、かかる酸不安定基を2種又は適宜か 40 ボキシル基の水素原子を酸不安定基により全体として平 均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重 量平均分子量3,000~300,000の高分子化合 物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト 材料。

[0150]

【化56】

		•

$$R^{1}$$
 R^{1}
 R^{1}
 $CH_{2}C)_{p}$
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、x、y、p、q はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0151】 [VIII] 更に、(E):溶解制御剤を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[IX] 更に、(F):添加剤として塩基性化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[X] 更に、(G): 添加剤として分子内に三C-CO OHで示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[XI] 更に、(H):紫外線吸収剤を配合したことを 特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

[XII] 更に、(I):アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材 20料。

【0152】ここで、本発明で使用される(A)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチルー2-n・アミルケトン等のケトン類、3-メトキシプタノール、1ーメトキシ 2・プロパノール、1ーエトキシー2ープロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチル*

(R‰) 3M.K

(但し、Rがは炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、Mはヨードニウム、スルホニウムを表し、Kは非求核性対向イオンを表し、bは2又は3である。)

【0156】R®のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、プチル基、シクロヘキシル基、2ーオキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ローメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ローメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ローオープトキシフェニル基、Multiple 10 まで、1 ・プトキシフェニル基、Multiple 2 ーメチルフェニル基、エチンフェニル基、2 ーメチルフェニル基、3 ーメチルフェニル基、4 ーメチルフェニル基、エチルフェニル基、4 ー tert・プチルフェニル基、※

(1)

*エーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルピン酸エチ10 ル、酢酸プチル、3 メトキシプロピオン酸メチル、3 エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert一プチル、プロピレングリコール・モノーtertープチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1・エトキシ 2 プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0153】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂(上記(B)成分と(D)成分との合計量、以下同様)100部(重量部、以下同様)に対して200~1,000部、特に400~800部が好適である。

【0154】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(7)のオニウム塩、式(8)のジアゾメタン誘導体、式(9)のグリオキシム誘導体、β ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドーイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

[0155]

(7)

※ 4 プチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1 トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4 フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5 ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5 ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

[0157]

【化57】

		_	·
			,
			,
			•

(8)

(但し、R⁶、R⁶は炭素数1~12の直鎖状、分岐状 又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素 数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は 炭素数 7~12のアラルキル基を表す。)

【0158】R⁴、R⁴のアルキル基としてはメチル 基、エチル基、プロピル基、プチル基、アミル基、シク ダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基と してはトリフルオロメチル基、1、1、1 トリフルオ ロエチル基、1、1、1-トリクロロエチル基、ノナフ ルオロプチル基等が挙げられる。アリール基としてはフ ェニル基、p--メトキシフェニル基、m-メトキシフェ ニル基、o・メトキシフェニル基、エトキシフェニル *

*基、p‐tert‐プトキシフェニル基、m·tert ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2 メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4 メチル フェニル基、エチルフェニル基、4 teェtープチル フェニル基、4 プチルフェニル基、ジメチルフェニル 基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化ア ロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ア 10 リール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン 基、1、2、3、4、5・ペンタフルオロベンゼン基等 が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェ ネチル基等が挙げられる。

72

[0159] 【化58】

(但し、R45、R44、R46は炭素数1~12の直鎖状、 分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル 基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリー ル基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 R⁴、R⁴は互いに結合して環状構造を形成してもよ く、環状構造を形成する場合、R4、R4はそれぞれ炭 素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表 す。)

【0160】R^い、R^u、R^uのアルキル基、ハロゲン 化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、ア ラルキル基としては、R⁶、R⁶で説明したものと同様 の基が挙げられる。なお、R4、R4のアルキレン基と してはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、プチレ ン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0161】具体的には、例えばトリフルオロメタンス ルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタン スルホン酸 (p·tert プトキシフェニル) フェニ ルヨードニウム、p トルエンスルホン酸ジフェニルヨ ードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-プトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオ ルオロメタンスルホン酸(p・tert-プトキシフェ ニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンス ルホン酸ピス (p tert-プトキシフェニル) フェ ニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ ス (p-tert-プトキシフェニル) スルホニウム、 p トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニ ル) ジフェニルスルホニウム、p トルエンスルホン酸 ピス (p tert-プトキシフェニル) フェニルスル ホニウム、p – トルエンスルホン酸トリス(p – t e r = 50 = ニルー 1 – (t e r t - プチルスルホニル) ジアゾメタ

t - プトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブ タンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスル ホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタン スルホン酸トリメチルスルホニウム、p トルエンスル ホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンス ルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキ シル) スルホニウム、p トルエンスルホン酸シクロへ キシルメチル (2 オキソシクロヘキシル) スルホニウ ム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルス ルホニウム、p トルエンスルホン酸ジメチルフェニル スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロ 30 ヘキシルフェニルスルホニウム、p トルエンスルホン 酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム 塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス (p- トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシ レンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシル スルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスル ホニル) ジアソメタン、ピス (n - プチルスルホニル) ジアゾメタン、ピス (イソプチルスルホニル) ジアゾメ タン、ビス (sec プチルスルホニル) ジアソメタ ロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフ 40 ン、ピス (n プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビ ス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (t ert プチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス (n アミルスルホニル) ジアゾメタン、ピス (イソアミルス ルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホ ニル) ジアゾメタン、ピス (tert アミルスルホニ ル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル 1 -- (tert-プチルスルホニル) ジアソメタン、1 シクロヘキシルスルホニル・1 (tert アミルス ルホニル) ジアゾメタン、1-tert…アミルスルホ

		•
		•

ン等のジアゾメタン誘導体、ビスーoー (p-トルエン スルホニル) -α-ジメチルグリオキシム、ビス・ο-(p トルエンスルホニル) · α · · ジフェニルグリオキ シム、ビス-o-(p·トルエンスルホニル) - α-ジ シクロヘキシルグリオキシム、ビス o (p トルエ ンスルホニル) - 2, 3 ペンタンジオングリオキシ ム、ピス - o · · (p トルエンスルホニル) - 2 - メチ ル 3, 4 ペンタンジオングリオキシム、ビス-o (n-プタンスルホニル) - α ジメチルグリオキシ ニルグリオキシム、ビス·o-(n-ブタンスルホニ ル) α・ジシクロヘキシルグリオキシム、ピス-α-(n-プタンスルホニル) 2, 3-ペンタンジオング リオキシム、ピスーo- (n-ブタンスルホニル) 2 -メチル-3、4 ペンタンジオングリオキシム、ビス - o - (メタンスルホニル) - α ジメチルグリオキシ ム、ビス-ο・(トリフルオロメタンスルホニル) -- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o (1, 1, 1 ト リフルオロエタンスルホニル) - α - ジメチルグリオキ シム、ピス-α- (tert-ブタンスルホニル) - α -- ジメチルグリオキシム、ピス-o- (パーフルオロオ クタンスルホニル) α ジメチルグリオキシム、ビス o (シクロヘキサンスルホニル) α-ジメチルグ リオキシム、ビス ο (ベンゼンスルホニル) α ジメチルグリオキシム、ピスー o - (p-フルオロベン ゼンスルホニル) α ジメチルグリオキシム、ビス ージメチルグリオキシム、ピス-ο- (キシレンスルホ ニル) · α ジメチルグリオキシム、ビス ο (カン ファースルホニル) · α · ジメチルグリオキシム等のグ 30 リオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルポニル-2 - (p-トルエンスルホニル)プロパン、2 イソプロ ピルカルボニル 2 (p・トルエンスルホニル) プロ パン等の8 ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホ ン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導 体、p--トルエンスルホン酸2,6 ジニトロベンジ ル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル 等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1、2、3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2, 3 トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベ 40 は、特に下記一般式 (10) で示される電量平均分子量 ンゼン、1, 2, 3 トリス (p-トルエンスルホニル オキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタ ルイミド・イル・トリフレート、フタルイミド・イル・ トシレート、5 ノルボルネン-2,3-ジカルボキシ イミドーイル・トリフレート、5 ノルボルネンー2,*

73

*3 ジカルボキシイミド イル・トシレート、5-ノル ボルネン-2、3-ジカルボキシイミド-イル n プ チルスルホネート等のイミド -イル スルホネート誘導 体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸ト リフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン 酸 (p-tert-プトキシフェニル) ジフェニルスル ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (ptert プトキシフェニル)スルホニウム、p トル エンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p トルエ ム、ピス・o-(n-ブタンスルホニル) · α · ジフェ 10 · ンスルホン酸 (p - t e r t · プトキシフェニル) ジフ ェニルスルホニウム、p トルエンスルホン酸トリス (p·tert·プトキシフェニル) スルホニウム等の オニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタ ン、ピス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビ ス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n・プチルスルホニル) ジアソメタン、ビス (イソブ チルスルホニル) ジアソメタン、ビス (sec プチル スルホニル) ジアソメタン、ビス (n プロピルスルホ ニル) ジアゾメタン、ピス (イソプロピルスルホニル) 「ジアソメタン、ピス(tert-プチルスルホニル)ジ アゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビスーo・(p トルエンスルホニル) - α ジメチルグリオキシム、ビ ス o (n-プタンスルホニル) α ジメチルグリ オキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられ る。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を 組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性 向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム 誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせ ることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能 である。

74

【0162】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部 に対して好ましくは0.5~15部、より好ましくは1 ~8部である。0.5部より少ないと感度が悪い場合が あり、15部より多いとアルカリ溶解速度が低下するこ とによってレジスト材料の解像性が低下する場合があ り、またモノマー成分が過剰となるために耐熱性が低下 する場合がある。

【0163】次に、(D)成分の上記(B)成分に係る 架橋されている高分子化合物とは別のベース樹脂として が3、000~300、000の高分子化合物が好適に 使用される。

[0164]

【化59】

	 		
			,
			•

【0165】上記式において、R¹、R²、Rº、Rº、Rº、R□、R□は上記と同様の意味を示し、R□は上記式(5)とは異なる酸不安定基であり、例えば上記式(6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基又は炭素数4~20のオキソアルキル基である。

【0166】e、fはそれぞれ0又は正数であり、e、 fが同時にOとなることがあり、gは正数であり、e+ f + g = 1 である。これらの組成比は $0 \le e / (e + f)$ +g) ≤ 0 . 5、好ましくは0. $1 \leq e / (e + f + g)$ g) < 0.4、 $0 \le f / (e + f + g) \le 0.5$ 、好ま $1 < 10 < f / (e + f + g) \le 0.2, 0.4 \le g /$ (e+f+g) < 0.9、好ましくは 0.6≤g/(e + f + g) ≤ 0.8である。eの全体(e + f + g、以 下同様)に対する割合が0.5を超え、fの全体に対す る割合が 0.5を超え、gの全体に対する割合が 0.9 を超えるか、或いはgの全体に対する割合が 0. 4に満 たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくな り、解像度が悪くなる場合がある。e、f、gはその値 を上記範囲内で適宜選定することによりパターンの寸法 制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことが できる。

【0167】このような高分子化合物は、重量平均分子量が3,000~300、000、好ましくは5,000~30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、300,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が悪くなる。

【0168】更に、この(D) 成分のベース樹脂おいても、分子量分布(Mw/Mn) が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多 40く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難い*

* ものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0~2.5、特に1.0~1.5の狭分散であることが好ましい。

【0169】なお、(D)成分のベース樹脂の配合量と(B)成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合物)との配合割合は、0:100~90:10の重量比が好ましく、特に0:100~50:50が好適である。上記(D)成分のベース樹脂の配合量が上記重量比より多いと、(B)成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合物)による所望の効果が得られない場合がある。

【0170】本発明のレジスト材料には、更に(E)成分として溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100~1,000、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0~100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0171】なお、フェノール性水酸基の水業原子の酸不安定基による懺換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、また、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0172】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物としては、下記式(i)~(x i)で示されるものが好ましい。

[0173]

【化60】

【化61】

77

(i)

78

$$(CH_s)_2CH \xrightarrow{CH(CH_3)_2} CH_3$$

(ii)

[0174]

(iii)

$$(OH)_{r} \times (OH)_{r} $

(iv)

(v)

$$(OH)_r$$
 R^{16}
 R^{16}

(vi)

$$(OH)_{r}$$

$$(OH)_{r}$$

$$(OH)_{r}$$

$$(OH)_{r}$$

$$(OH)_{r}$$

(vi)

			•

$$(OH)_{r}$$
 R^{16}
 R^{16}

(但し、式中 R^{14} 、 R^{19} はそれぞれ水素原子又は炭素数 $1 \sim 8$ の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル 基であり、 R^{11} は水素原子又は炭素数 $1 \sim 8$ の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $(R^{11})_{10} = COOH$ であり、 R^{14} は $(CH_{2})_{10}$

(i 2~10)、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R[®]は炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R[®]は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、R[®]は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、jは0~5の整数であり、u、hは0又は1である。s、t、s'、t'、s'、t'、はそれぞれs+t=8、s'+t'=5、s'、+t', =4を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。αは式(viii)、(ix)の化合物の分子量を100~1,000とする数である。)

(VÏ)

80

(ix)

(x)

(xi)

【0176】上記式中R*、R*としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、プチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、R*としては、例えばR*、R*と同様なもの、あるいは COOH、 CH2 COOH、R*としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、R*としては、例えばメチレン基、あるいはR*と同様なもの、R*としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、プチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0177】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(5)で示される基、上記一般式(6)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0178】上記フェノール性水酸基を酸不安定基で部分置換した化合物(溶解制御剤)の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0~50部、好ましくは5~50 30部、より好ましくは10~30部であり、単独又は2種

以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと 解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパタ ーンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0179】なお、上記のような溶解制御剤はフェノー ル性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安 定基を化学反応させることにより合成することができ

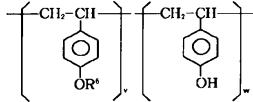
【0180】本発明のレジスト材料は、上記溶解制御剤 の代わりに又はこれに加えて別の溶解制御剤として重量 平均分子量が 1,000を超え 3,000以下で、かつ 10 分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノ*

* ール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として 平均0%以上60%以下の割合で部分置換した化合物を 配合することができる。

82

【0181】この場合、かかる酸不安定基でフェノール 性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、 下記一般式(11)で示される繰り返し単位を有し、重 量平均分子量が1,000を超え3,000以下である 化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好まし

[0182] 【化63】



(但し、式中R⁴は酸不安定基を示し、v、wはそれぞ れ0≤v/ (v+w) ≦0.6を満足する数である。)

ては、上記一般式(5)で示される基、上記一般式

(6) で示される基、炭素数4~20の3級アルキル 基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリ ル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられ る。

【0184】上記別の溶解制御剤の配合量は、上記溶解 制御剤と合計した溶解制御剤全体としてベース樹脂10 0部に対し0~50部、特に0~30部、好ましくは1 部以上用いるような範囲であることが好ましい。

【0185】なお、上記のような別の溶解制御剤は、フ ェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に 酸不安定基を化学反応させることにより合成することが できる。

【0186】更に、本発明のレジスト材料には、(F) 成分として塩基性化合物を配合することができる。

【0187】この(F)添加剤として配合される塩基性 化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡 散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適 しており、このような塩基性化合物の配合により、レジ スト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上 し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性 を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向 上することができる。

【0188】このような塩基性化合物としては、第1 級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、 芳香族アミン類、複素環アミン類、カルポキシ基を有す る含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、 ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニ ル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合 物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

(11)

【0189】具体的には、第1級の脂肪族アミン類とし て、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n‐プ 【0183】ここで、上記容解制御剤の酸不安定基とし 20 ロピルアミン、イソプロピルアミン、n・プチルアミ ン、イソプチルアミン、sec-プチルアミン、teェ t-プチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミル アミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シク ロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、 ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチル アミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラ エチレンペンタミン等が例示され、第2級の脂肪族アミ ン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジn - プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ n プ チルアミン、ジイソプチルアミン、ジ sec プチル アミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、 ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチ ルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシ ルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N ージメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレ ンジアミン、N、N・ジメチルテトラエチレンペンタミ ン等が例示され、第3級の脂肪族アミン類として、トリ メチルアミン、トリエチルアミン、トリ n プロピル アミン、トリイソプロピルアミン、トリーnープチルア 40 ミン、トリイソプチルアミン、トリーsec プチルア ミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミ ン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、 トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニル アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリ セチルアミン、N, N, N', N' テトラメチルメチ レンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチ レンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテト ラエチレンペンタミン等が例示される。

> 【0190】また、混成アミン類としては、例えばジメ 50 チルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベン

		•

ジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミ ン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類 の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、 N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N プロピ ルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルア ニリン、3 - メチルアニリン、4 メチルアニリン、エ チルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリ ン、2 ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4--ニ トロアニリン、2,4 ジニトロアニリン、2,6-ジ ニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル (p・トリル)ア ミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、 フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタ レン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H ピロー ル、1 メチルピロール、2, 4 ジメチルピロール、 2, 5-ジメチルピロール、N メチルピロール等)、 オキサソール誘導体(例えばオキサソール、イソオキサ ソール等)、チアソール誘導体(例えばチアゾール、イ ソチアソール等)、イミダソール誘導体(例えばイミダ ソール、4 - メチルイミダソール、4 - メチルー 2 – フ - 20 - ルアミン、N – エチルジエタノールアミン、N , N - ジ ェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン 誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル -1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリ ジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N メチ ルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジ ン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピ リジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、プチルピ リジン、4-(1・プチルペンチル)ピリジン、ジメチ ルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジ ン、フェニルピリジン、3-メチル 2 フェニルピリ ジン、4-tertープチルピリジン、ジフェニルピリ ジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、プトキシ ピリジン、ジメトキシピリジン、1・メチル・2・ピリ ドン、4-ピロリジノピリジン、1 メチル 4-フェ ニルピリジン、2-(1・エチルプロピル) ピリジン、 アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダ ジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラ ソリン誘導体、ピラソリジン誘導体、ピペリジン誘導 体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール 誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘 40 アミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタル 導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノ リン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン 誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキ サリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテ リジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン*

*誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1、1 0 -フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノ シン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラ シル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

84

【0191】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物 としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン 酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、ア ルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、 ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシ 10 ン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジ ン、3-アミノピラジン-2・カルボン酸、メトキシア ラニン) 等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化 合物として3 ピリジンスルホン酸、p・トルエンスル ホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有す る含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素 化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2 ヒド ロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4 キノリン ジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノ エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノー エチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミ ン、2、2 イミノジエタノール、2-アミノエタノ ・ル、3-アミノ 1ープロパノール、4-アミノー1 ープタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリ ン、2 (2 ヒドロキシエチル) ピリジン、1 (2 -ヒドロキシエチル) ピペラジン、1 [2-(2-ヒ ドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエ タノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 1 (2 ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 ピペリジノ 1, 2 プロパンジオール、3-ピロリ ジノ-1,2・プロパンジオール、8 ヒドロキシユロ リジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、 1-メチル 2-ピロリジンエタノール、1 アジリジ ンエタノール、N (2 ヒドロキシエチル) フタルイ ミド、N (2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミ 下等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミ ド、N··メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルム アミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズ イミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。 【0192】更に、下記一般式(12)及び(13)で 示される塩基性化合物を配合することもできる。

[0193]

【化64】

30

		•	•

CH2CH2O(R41-O)s-R44 \dot{N} -CH₂CH₂O(R⁴²-O)₇-R⁴⁵ ĊH₂CH₂O(R⁴⁵−O)_U−R⁴⁶

(12)

86

CH,CH,O(R47-O)s-R49 N CH₂CH₂O(R⁴⁸ O)_T R⁵⁰

(13)

(式中、R"、R"、R"、R"、R"はそれぞれ独立。 して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアル キレン基、R4、R4、R4、R4、R5は水素原子、 炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、R" とR"、R"とR"、R"とR"、R"とR"とR"、 R*とR*はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、 S、T、U=0のとき、R"、R"、R"、R"、R"、R"。 は水素原子を含まない。)

【0194】ここで、R"、R"、R"、R"、R"、R"の アルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1 ~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的に は、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソ プロピレン基、n-プチレン基、イソプチレン基、n ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニ レン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキ シレン基等が挙げられる。

【0195】また、R*、R*、R*、R*、R*のア ルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~ 8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖 30 状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的に は、メチル基、エチル基、n プロピル基、イソプロピ ル基、n プチル基、イソプチル基、tert プチル 基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノ ニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロ ペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0196】更に、R"とR"、R"とR"、R"とR **"、R"とR"とR"、R"とR"が環を形成する場** 合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~ 8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭 40 素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していても よい。

【0197】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であ り、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の 整数である。

【0198】上記(12)、(13)の化合物として具 体的には、トリス {2-(メトキシメトキシ) エチル} アミン、トリス {2・(メトキシエトキシ) エチル} ア ミン、トリス [2-{(2-メトキシエトキシ)メトキ シ} エチル] アミン、トリス {2-- (2--メトキシエト 50 る基 (D) とのモル比率がC/(C+D) = 0.1~

キシ) エチル} アミン、トリス {2 (1・メトキシエ トキシ) エチル} アミン、トリス {2-(1・エトキシ エトキシ) エチル} アミン、トリス {2 · (1 · エトキ シプロポキシ) エチル) アミン、トリス [2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル]アミン、4, ジアザビシクロ[8.8.8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー1, 10 ジアザビシ クロ[8.5.5] エイコサン、1,4,10,13-20 テトラオキサ 7, 16 - ジアザビシクロオクタデカ ン、1-アザ 12 クラウン-4、1-アザー15 クラウン-5、1-アザ 18 クラウン-6等が挙げ られる。特に第3級アミン、アニリン誘導体、ピロリジ ン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸 誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキ シフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒 素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス {2 (メトキシメトキシ) エチル} アミン、トリス { (2 (2-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス [2 {(2 メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミ ン、1 アザ 15-クラウン-5等が好ましい。

【0199】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又 は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合 量はベース樹脂100部に対して0~2部、特に0.0 1~1部を混合したものが好適である。配合量が2部を 超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0200】更に、本発明のレジスト材料には、(G) 成分として分子内に一C-COOHで示される基を有す る芳香族化合物を配合することができる。

【0201】この(G)成分として配合される分子内に □ C - COOHで示される基を有する芳香族化合物は、 例えば下記 1 群及び 1 1 群から選ばれる 1 種又は 2 種以 上の化合物を使用することができるが、これらに限定さ れるものではない。

[] 群] 下記一般式 (14) ~ (23) で示される化合 物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を一 Rⁿ···COOH (Rⁿは炭素数1~10の直鎖状又は分 岐状のアルキレン基) により置換してなり、かつ分子中 のフェノール性水酸基(C)と言C・COOHで示され

		•

88

1.0である化合物。

1. 0 Cの 3 Lit 物。 [II I 群] 下記一般式 (24)、 (25) で示される化 合物。 *

[] 群]

 $(OH)_{\alpha} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{2\alpha} \\ C \longrightarrow R^{2\alpha} \end{array}$

$$(OH)_{12}$$
 $(OH)_{2}$
 $(OH)_{2}$
 $(OH)_{2}$
 $(OH)_{2}$

[0203]

(14)

(16)

(17)

(18)

(19)

【化66】

		•	•

(但し、式中R*は水素原子又はメチル基であり、R**、R**はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、R**は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは一(R**)。 COOR* 基(R**は水素原子又は一R**ーCOOH)であり、R**は一(CH。)。(i=2~10)、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、酸素原子又は硫黄原子、R**は炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R**は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、R**は水素原子又は炭素数*

[] [群]

$$(OH)_{ts} \xrightarrow{R^{2s}} \begin{pmatrix} P^{2s} \\ C \\ R^{2s} \end{pmatrix} \xrightarrow{(OH)_{ts}} \begin{pmatrix} P^{2s} \\ R^{2s} \\ COOH \end{pmatrix}$$

(20)

90

(21)

(22)

(23)

* 1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル 基又は一R*-COOH基である。R*は炭素数1~1 0の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。jは0~ 5の整数であり、u、hは0又は1である。s1、t 30 1、s2、t2、s3、t3、s4、t4はそれぞれs 1+t1=8、s2+t2 5、s3+t3=4、s4 +t4=6を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくと も1つの水酸基を有するような数である。βは式(1 9)の化合物を重量平均分子量1,000~5,000 とする数、γは式(20)の化合物を重量平均分子量 1,000~10,000とする数である。) 【0204】

【化67】

(24)

(25)

		•
		·

(Rⁿ、Rⁿ、Rⁿは上記と同様の意味を示す。 s 5、 t 5 は、s 5 ≥ 0、t 5 ≥ 0で、s 5 + t 5 = 5 を満足 する数である。)

【0205】上記(G)成分として、具体的には下記一般式VIII 1~14及びIX 1~6で示される化*

* 合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0206】 【化68】

$$\begin{array}{c} \text{R"O-} & \overset{\text{CH}_3}{\longleftarrow} \\ \overset{\text{CH}_2}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} \\ \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} \\ \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} \\ \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} \\ \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longrightarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{\longleftarrow} & \overset{\text{C}}{$$

(**VII** - 1)

$$(VI-2)$$

$$(MI - 3)$$

$$(VII - 4)$$

$$(W - 5)$$

$$(WI - 6)$$

[0207] [化69]

			,

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ R"O \\ \\ H_3C \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \end{array}$$

$$(VII - 11)$$

[0208]

$$(VH - 12)$$

$$(VII - 13)$$

$$(VII - 14)$$

(但し、R"は水素原子又は CH_2COOH 基を示し、 各化合物においてR"の $10\sim100$ モル%は CH_2C OOH基である。 α 、 β は上記と同様の意味を示す。)* *【0209】 【化71】

	•

$$(\mathbf{IX} - 1)$$

$$(X-2)$$

$$(X - 3)$$

$$(1X - 5)$$

[IX - 6]

【0210】なお、上記分子内に=C COOHで示さ 以上を組み合わせて用いることができる。

【0211】上記分子内に≡C COOHで示される基 を有する芳香族化合物の添加量は、ベース樹脂100部 に対して0~5部、好ましくは0.1~5部、より好ま しくは1~3部である。5部より多いとレジスト材料の 解像性が低下する場合がある。

【0212】更に、本発明のレジスト材料には、(H) 成分の紫外線吸収剤として波長248mmでのモル吸光 率が10、000以下の化合物を配合することができ る。

【0213】具体的には、ペンタレン、インデン、ナフ タレン、アズレン、ペプタレン、ピフェニレン、インダ セン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アン トラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、ア セアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、 ナフタレン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタ*

*フェン、ペンタセン、ベンプフェナントレン、アントラ れる基を有する芳香族化合物は、1種を単独で又は2種 30 キノン、アントロンベンズアントロン、2,7‐ジメト キシナフタレン、2…エチルー9、10 ジメトキシア ントセラン、9,10 ジメチルアントラセン、9-エ トキシアントラセン、1、2・ナフトキノン、9・フル オレン、下記一般式 (24)、(25)等の縮合多環炭 化水素誘導体、チオキサンテン-9-オン、チアントレ ン、ジベンプチオフェン等の縮合複素環誘導体、2, 3, 4--トリピトロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンソフェノン、2,4-ジヒ

> 40 フェノン、4,4' ジヒドロキシベンソフェノン、 4, 4'-ピス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン等の ベンソフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエ アレート等のスクエアル酸誘導体等が挙げられる。

ドロキシベンソフェノン、3,5-ジヒドロキシベンソ

[0214]

【化72】

		•

$$(R^{3i})_E$$
 $(R^{3c})_F$
 $[(R^{33})_iCOOR^{34})]_H$
(2 6)

$$(R^{3i})_{F}$$
 $(R^{3i})_{F}$
 $(R^{3i})_{f}COOR^{3i})_{H}$
(2 7)

(式中、R³⁰~R³¹はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状 もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状の アルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアル キル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリ ール基である。R"は酸素原子を含んでいてもよい置換 もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を 含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭 化水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非 置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、R 20 *は酸不安定基である。」はO又は1である。E、F、 Gはそれぞれ0又は1~9の整数、Hは1~10の正の 整数で、かつE・F+G+H≤10を満足する。)

【0215】更に詳しくは、上記式(26)、(27) において、R30~R"はそれぞれ独立に水素原子、直鎖 状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状 のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシア ルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はア リール基であり、直鎖状又は分岐状のアルキル基として は、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソ プロピル基、n-プチル基、sec-プチル基、ter t -- プチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマ ンチル基等の炭素数1~10のものが好適であり、中で もメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert‐プ チル基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状の アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ 基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n – プトキシ 墓、sec‥プトキシ墓、tert-プトキシ墓、ヘキ シロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1~8の ものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イ ソプロポキシ基、tert‐ ブトキシ基がより好ましく 用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基 としては、例えばメトキシメチル基、1 エトキシエチ ル基、1-エトキシブロビル基、1 プロポキシエチル 基、1 tert‐プトキシエチル基等の炭素数2~1 0のものが好適であり、中でもメトキシメチル基、1 エトキシエチル基、1 -エトキシプロピル基、1 プロ ポキシエチル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアル ケニル基としては、ピニル基、プロペニル基、アリル 基、プテニル基のような炭素数2~4のものが好適であ 50 れる基が好ましい。

る。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、ト ルイル基、クメニル基のような炭素数6~14のものが 好適である。

98

【0216】R3は酸素原子を含んでいてもよい置換も しくは非慣換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含 んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化 水素基、酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置 換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。な お、式中のJは0又は1であり、Jが0の場合は-R" 一結合部は単結合となる。

【0217】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは 非置換の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチ レン基、エチレン基、n ··プロピレン基、イソプロピレ ン基、n-プチレン基、sec-プチレン基、--CH2 O·基、· CH₂CH₂O - 基、· CH₂OCH₂· 基のよ うな炭素数1~10のものが好適であり、中でもメチレ ン基、エチレン基、 CH2O…基、 -- CH2CH2O-基がより好ましく用いられる。

【0218】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは 非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1, 4-シクロヘキシレン基、2・オキサシクロヘキサン-1, 4-イレン基、2-チアシクロヘキサン-1, 4-イレン基のような炭素数5~10のものが挙げられる。 【0219】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは 非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えばo‐ フェニレン基、p-フェニレン基、1,2-キシレン-3,6 イレン基、トルエン-2,5・イレン基、1-クメンー2、5・イレン基のような炭素数6~14のも の、あるいは CH₂Ph-基、-CH₂PhCH₂-基、 ·OCH,Ph-基、-OCH,PhCH,O-基 (Phはフェニレン基) 等の炭素数6~14のアリルア

【0220】また、R¹¹は酸不安定基であるが、ここで いう酸不安定基とはカルボキシル基を酸の存在下で分解 し得る1種以上の官能基で置換したものを意味し、酸の 存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離す るものである限り特に限定されるものではないが、特に 下記一般式(28a)、(28b)、(28c)で示さ

ルキレン基が挙げられる。

		•
		_
		-

[0221]
[(£73]

$$R^{36}$$
 R^{35}
 (式中、R35~R35はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状 もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状の 10 シル基などの 3・オキソアルキル基が好適である。 アルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアル キル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリ ール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基 を含んでいてもよいが、R³³~R³³の全てが水素原子で あってはならない。また、R®とR®は互いに結合して 環を形成していてもよい。R3は直鎖状もしくは分岐状 のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアル キル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリ ール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基 を含んでいてもよい。また、R®はR%と結合して環を 形成していてもよい。)

【0222】この場合、上記直鎖状又は分岐状のアルキ ル基、直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、直鎖状又は分 岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分岐状のアル ケニル基、アリール基としては、上記R³⁰~R³²と同様 のものを例示することができる。

【0223】また、式 (28a) においてR"とR"が 互いに結合して形成される環としては、例えばシクロへ キシリデン基、シクロペンチリデン基、3-オキソシク ロヘキシリデン基、3-オキソー4 オキサシクロヘキ 30 シリデン基、4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素 数4~10のものが挙げられる。

【0224】また、式 (28b) においてR*とR*が 互いに結合して形成される環としては、例えば1 シラ シクロヘキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン 基、3-オキソー1 シラシクロペンチリデン基、4-メチル 1-シラシクロペンチリデン基等の炭素数3~ 9のものが挙げられる。

【0225】更に、式(28c)においてR**とR**が 互いに結合して形成される環としては、例えば2 オキ 40 サシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデャ

*ン基、2 オキサー4 メチルシクロヘキシリデン基等 の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0226】ここで、上記式(28a)で表わされる基 としては、例えばtert アミル基、1,1-ジメチ ルエチル基、1, 1 ジメチルプチル基、1-エチル-1 メチルプロピル基、1、1 ジエチルプロピル基等 の炭素数4~10の3級アルキル基のほか、1,1 ジ メチル 3-オキソプチル基、3-オキソシクロヘキシ ル基、1 メチル 3・オキソー4 オキサシクロヘキ

【0227】上記式(28b)で表わされる基として は、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル 基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル 基、トリエチルシリル基等の炭素数3~10のトリアル キルシリル基が好適である。

【0228】上記式(28c)で表わされる基として は、例えば1 -メトキシメチル基、1--メトキシエチル 基、1・エトキシエチル基、1・エトキシプロピル基、 1-エトキシイソプチル基、1-n プロポキシエチル 20 基、1-tert-プトキシエチル基、1-n·プトキ シエチル基、1 -イソプトキシエチル基、1 tert -ペントキシエチル基、1 シクロヘキシルオキシエチ ル基、1 (2-n-プトキシエトキシ)エチル基、1 (2·エチルヘキシルオキシ)エチル基、1-- ((4) - (アセトキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ エチル基、1 {4 (tert・プトキシカルボニル オキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル 基、1・メトキシ・1 メチルエチル基、1-エトキシ プロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル 基、2-テトラヒドロフラニル基、2・テトラヒドロピ ラニル基等の炭素数2~8のものが好適である。

【0229】なお、上記式(26)、(27)におい て、E、F、GはそれぞれO又は1~9の正の整数、H は1~10の正の整数で、E+F+G+H≦10を満足 する。

【0230】上記式(26)、(27)の化合物の好ま しい具体例としては、下記(29a)~(29j)で示 される化合物等が挙げられる。

[0231] 【化74】

	•

(29j)

(式中、R"はR*と同様の酸不安定基である。)

【0232】また、紫外線吸収剤としては、ビス(4 ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4・ter t ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-te rtープトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシ ド、ビス [4 (1 エトキシエトキシ)フェニル] ス 40 ルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス (4 ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-te rtープトキシフェニル)スルホン、ビス(4-te rtープトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビ ス [4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホ ン、ビス [4-(1-エトキシブロポキシ)フェニル」 スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンプキノン ジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジア ジド、ジアゾフルオレン、ジアプテトラロン、ジアプフ ェナントロン等のジアソ化合物、ナフトキノン-1,2 50

- ジアジドー5ースルホン酸クロリドと2, 3, 4ートリヒドロキシベンプフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノンー1, 2ージアジドー4ースルホン酸クロリドと2, 4, 4'-トリヒドロキシベンプフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等を用いることもできる。

【0233】紫外線吸収剤として好ましくは、9-アントラセンカルボン酸tert プチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸tert テトラヒドロフラニル、ナフトキノン 1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの部分エステル化合物等を挙げることができる。

		•

* る。

103

【0234】上記(H)成分の紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して $0\sim10$ 部、より好ましくは $0.5\sim10$ 部、更に好ましくは $1\sim5$ 部であることが好ましい。

【0235】更に、本発明のレジスト材料には、(I) 成分としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができ*

$$\begin{array}{c}
R^{72} \\
| \\
R^{71} - C = C - C - R^{73} \\
| \\
O - (CH_{2}CH_{2}O)_{7} - H
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
R^{74} & R^{72} \\
 & | & | \\
R^{76}-C-C = C-C-R^{73} \\
 & | & | \\
H-(OCH_2CH_2)_{\overline{X}} & O & O-(CH_2CH_2O)_{\overline{Y}} & H
\end{array}$$

(式中、 R^n 、 R^n 、 R^n 、 R^n 、 R^n はそれぞれ水素原子、又は炭素数 $1\sim 8$ の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0 又は正数を示し、下記値を満足する。 $0\leq X\leq 3$ 0、 $0\leq Y\leq 3$ 0、 $0\leq X+Y\leq 4$ 0 である。)

【0238】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104E、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485(Air Products and Chemicals Inc.製)、サーフィノールE1004(目信化学 30工業(株)製)等が挙げられる。

【0239】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0240】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成 40分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0241】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ案化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ案オルガノシロキサン系化合物などが挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン

【0236】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(30)、(31)で示されるものを好適に使用することができる。

104

[0237] [化75]

(30)

(31)

「DS-401」、「DS 403」、「DS 45 1」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック 「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信 越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好まし くは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム (株)製)、「X-70-093」(佰越化学工業 (株)製)が挙げられる。

【0242】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使 用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー 技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハ 一等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が 5~2.0µmとなるように塗布し、これをホット プレート上で60~150℃、1~10分間、好ましく は80~120℃、1~5分間プリベークする。次いで 目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジス ト膜上にかざし、波長300mm以下の遠紫外線、エキ シマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線 ~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホ ットプレート上で60~150℃、1~5分間、好まし くは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャ ベーク (PEB) する。更に、0.1~5%、好ましく は2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイ ド(TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、 0. 1~3分間、好ましくは0. 5~2分間、浸漬(d ip) 法、パドル(puddle)法、スプレー(sp ray) 法等の常法により現像することにより基板上に 目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特 に高エネルギー線の中でも254~193nmの選案外 線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パ ターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び 50 下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることがで

106

きない場合がある。

[0243]

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂とし て使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、高エネルギ 一線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性 に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れてい る。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、 寸法制御性に優れている。従って、本発明の化学増幅ポ ジ型レジスト材料は、これらの特性より、特にKrFエ キシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材 料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直な パターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の 微細パターン形成材料として好適である。

[0244]

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本 発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限 されるものではない。

【0245】[合成例1]10Lのフラスコに溶媒とし てテトラヒドロフラン3.5L、重合開始剤としてse c -- プチルリチウム 1×10 2mol を仕込んだ。この 混合溶液に−78℃で4・tert‐プトキシスチレン 145gを添加し、1時間撹拌しながら重合させた。そ こへ更にメタクリル酸メチル20gを添加し、1時間撹 拌しながら重合させた。重合終了は反応溶液にメタノー ルを添加して行った。

【0246】次に、反応鎔液をメタノール中に注ぎ、得 られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥したとこ ろ、155gの白色重合体が得られた。得られた重合体 は、BC-NMRの結果より、メタクリル酸メチル20 %、4 tert·プトキシスチレン80%からなる共 30 重合体であることが確認できた。

【0247】上記メタクリル酸メチルと4--tert-プトキシスチレンとの共重合体150gをアセトン25 00m1に溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて6時 間撹拌後、水に注ぎポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥し たところ、105gのポリマーが得られた。得られたポ リマーは下記示性式 (РоІут. 1) で示される構造 を有し、GPC測定より得られたポリマーの重量平均分 子量は1. 2×10'g/molであり、非常に単分散 性 (Mw/Mn 1.10) の高い重合体であることが 40 確認された。

【0248】また、'H NMRからtert プチル 基に由来するピークが観測されないことから、得られた ポリマーが分子量分布の狭いメタクリル酸メチルと 4-ヒドロキシスチレンとの共重合体であることが確認され た。

【0249】 [合成例2、3] 合成例1と同様な方法に より下記示性式 (Polym、2、3) で示されるポリ マーを得た。

【0250】[合成例4]モノマーとして4.tert 50 -tert‐プチルと反応させ、下記示性式(Poly

ープトキシスチレンとスチレンを使用し、合成例1と同 様な方法により下記示性式(Polym、4)で示され るポリマーを得た。

【0251】〔合成例5〕モノマーとして4 tert ープトキシスチレンとメタクリル酸tert-プチルを 使用し、合成例1と同様な方法により下記示性式(Po 1 y m. 5) で示されるポリマーを得た。

【0252】「合成例6」21のフラスコに合成例1で 得られたポリ (p ヒドロキシスチレン メタクリル酸 メチル) 100gをテトラヒドロフラン900gに溶解 させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃ で撹拌しながらエチルビニルエーテル20.3gを添加 し、1時間反応させた後、トリエチレングリコールジビ ニルエーテル3.0gを添加した。0.5時間反応させ た後に、濃アンモニア水により中和した。この反応液を 酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用 し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、201 の純水に添加したところ、白色固体が得られた。これを 濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得ら 20 れたポリマーは下記示性式 (Polym. 6) で示され る構造を有していた。

【0253】 [合成例7] 21のフラスコに合成例1で 得られたポリ (p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸 メチル) 100gをテトラヒドロフラン900gに溶解 させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃ で撹拌しながらエチルビニルエーテル16.8gを添加 し、1時間反応させた後、シクロヘキサンジメタノール ジビニルエーテル2.1gを添加した。0.5時間反応 させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液 を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使 用し6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20 しの純水に齎下したところ、白色固体が得られた。これ を濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

【0254】更に、得られた部分架橋化されたエトキシ エチル化ポリ (p・ヒドロキシスチレン--メタクリル酸 エチル) 50gをピリジン300gに溶解させ、40℃ で撹拌しながら二炭酸ジーtert-プチル5. 1gを 添加した。1時間反応させた後、水101に反応液を滴 下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、ア セトン200mlに溶解させ、水21に滴下し、濾過 後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマー は、下記示性式 (Ројут. 7) で示される構造を有 した。

【0255】 [合成例8~16及び26] 合成例6及び 7と同様な方法により下記示性式 (Polym. 8~1 6、26) で示されるポリマーを得た。

【0256】 [合成例17] 合成例1で得られたポリ (p ヒドロキシスチレン -メタクリル酸メチル)を 1、4・プタンジオールジピニルエーテル及び二炭酸ジ

	•
	•

m. 17) で示されるポリマーを得た。

【0257】 [合成例18] 合成例1で得られたポリ (p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル) をエチルビニルエーテルと反応させ、下記示性式 (Poly m. 18) で示されるポリマーを得た。

【0258】 [合成例19] 合成例1で得られたポリ (p-ヒドロキシスチレンーメタクリル酸メチル) を二 炭酸ジ tertープチルと反応させ、下記示性式 (Polym. 19) で示されるポリマーを得た。

【0259】 [合成例20~23] 合成例2~5で得られたポリマーをエチル 1 プロペニルエーテル、1,4-ブタンジオールジピニルエーテル及び二炭酸ジ tert・プチルと反応させ、下記示性式(Polym.20~23)で示されるポリマーを得た。

【0260】 [合成例24] 合成例1で得られたポリ (p-ヒドロキシスチレンーメタクリル酸メチル) をエ* 108

* チルビニルエーテル及び二炭酸ジー t e r t · プチルと 反応させ、下記示性式 (Polym. 24) で示される ポリマーを得た。

【0261】[合成例25]合成例1で得られたポリ (p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル)をシ クロヘキサンジメタノールジピニルエーテルと反応させ、下記示性式(Polym. 25)で示されるポリマーを得た。

【0262】得られたポリマーの構造は下記示性式の通 10 りであり、それぞれの置換率は表1に示す通りであった。なお、下記式において、Rは下記単位U1、U2又は U3を分子間又は分子内架橋している架橋基を示し、

(R) は架橋基Rが結合している状態を示す。

[0263]

【化76】

 U_1

 $(Polym.6\sim23)$

 U_2

U۵

[0264]

【化77】

	,
	•

Polym.l

109

Mw = 12,000Mw/Mn = 1.1

Polym.2

Mw = 11,000Mw/Mn = 1.5

Polym.3

Mw 7,000 Mw/Mn -- 1.1

[0265]

Polym.4

Mw = 13,000Mw/Mn = 1.2

Polym.5

$$\begin{array}{c|c} H & CH_3 \\ \hline -(CH_2C)_{\bar{\alpha}\bar{b}\bar{b}} & -(CH_2C)_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}\bar{b}} \\ \hline \\ C=O \\ OH \end{array}$$

Mw = 12,000Mw/Mn = 1.2

[0266]

【化79】

【化78】

		•
		•
	•	

111

Polym.6

$$\begin{array}{cccc} & H & H \\ I & I \\ R: -C-O-(CH_2CH_2O)_3-C- \\ & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

Polym.7

[0267]

		•	
			•

113

Polym.8

$$R: -\overset{\text{II}}{\underset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{2}}} - \overset{\text{II}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\text{CH}_{2}}} - \overset{\text{II}}{\underset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{2}}} - \overset{\text{II}}{\underset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{3}}} - \overset{\text{CH}_{3}}{\underset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{3}}} - \overset{\text{CH}_{3}}{\underset{\text{CH}_{3}}} - \overset{\text{CH}_{3}}{\underset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{3}}} - \overset{\text{CH}_{3}}{\underset{\text{CH}_{3}}{\text{CH}_{3}}} - \overset{\text{CH}_{3}}{\underset{\text{CH}_{3}}} - \overset{\text{CH}_{3$$

Polym.9

$$R: -\overset{H}{\overset{}{\text{C}}} - \text{CO-CH}_2 - \overset{H}{\overset{}{\text{CH}_2}} - \text{CH}_2 - \text{CO-C-}$$

$$\overset{}{\overset{}{\text{CH}_3}} \qquad \overset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}} = 1$$

[0268]

	_
	•
	•

115

Polym.10

Polym.11

[0269]

【化82】

		•
		•

117

Polym.12

Polym.13

[0270]

【化83】

 	 "		
			_
			•
		·	

119

Polym.14

Polym.15

[0271]

【化84】

Polym.16

Polym.17

[0272]

【化85】

			•

123

Polym.18

Polym.19

[0273]

【化86】

125

Polym.20

Polym.21

[0274]

【化87】

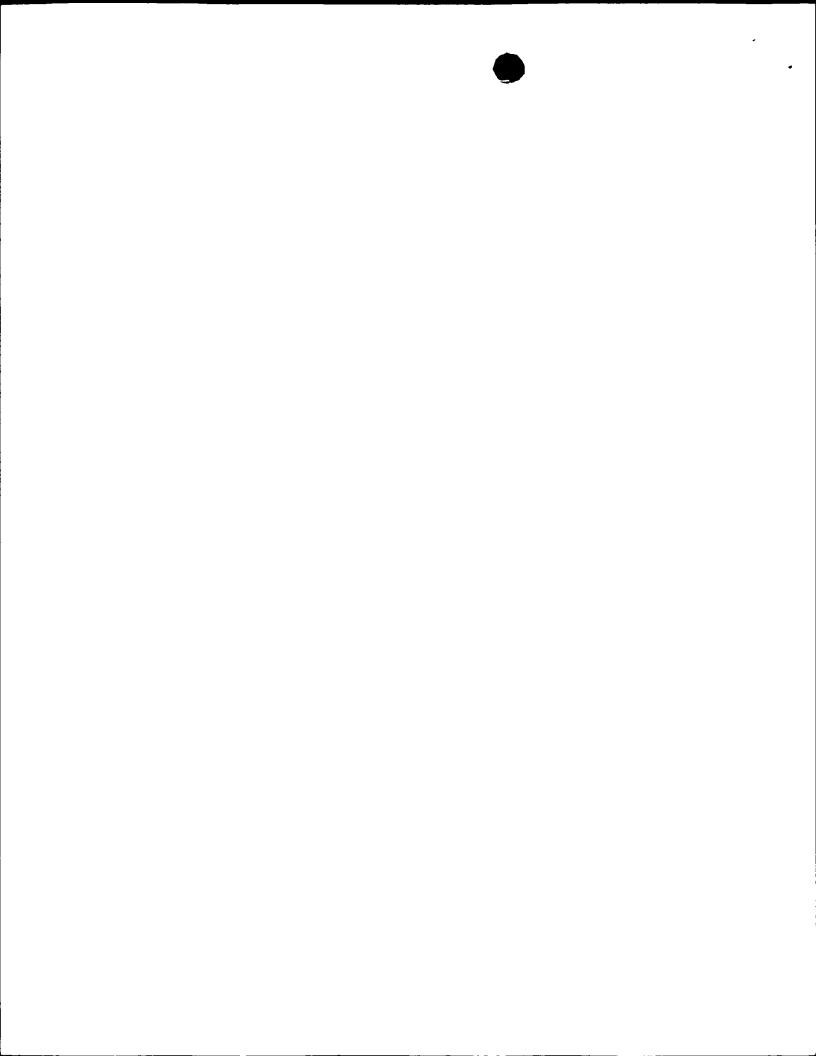
			•	
				•
	•			

Polym.22

Polym.23

[0275]

[化88]



129

Polym.24

Mw 14,000 Mw/Mn = 1.1 p21/ (p21 + p22 + p1) 0.25 p22/ (p21 + p22 + p1) 0.05

Polym.25

$$(CH_{2}C)_{p11} \longrightarrow (CH_{2}C)_{p12} \longrightarrow (CH_{2}C)_{q}$$

$$C=O$$

$$O(R)$$

$$OH$$

$$CH_{3}$$

[0276]

【化89】

		, ~

131

$$R'\colon \overset{H}{\overset{-C-O}{\overset{C-O}{\overset{-C}}{\overset{-C}{\overset{-C}}{\overset{-C}}{\overset{-C}{\overset{-C}{\overset{-C}{\overset{-C}}{\overset{-C}}{\overset{-C}{\overset{C$$

[0277]

【表1】

	•

133									134
		1	4	支 片	:				高分子
合成例		1	-	2		1	P (HS/MMA) ØMw	P(ITS/MOMA)の Mw/Mon	高分子 化合物 のMw
	pl1	p12	p21	p22	ql	q2			
6 (Pol ym.6)	24	58	21	1.6	20	0	12,000	1.1	18,000
7 (Pol y m.7)	24	49.6	21.6	6.4	20	0	12,000	1.1	19,000
8 (Polym.8)	8	52.8	18	9.2	20	0	12,000	1,1	35,000
9 (Polym.9)	5.6	62.4	8	4	20	0	12,000	1,1	27,000
10 (Polym.10)	3.2	48.8	2	28	20	0	12,000	1.1	21,000
11 (Polym.11)	5.6	54.4	2	χO .	20	0	12,000	1.1	28,000
12 (Polym,12)	8	56	1	6	20	0	12,000	1.1	36,000
13 (Polym.13)	4.4	54.8	20	3.8	20	0	12,000	1.1	25,000
14 (Polym.14)	4.4	54.2	16.8	4	20	0	12,000	1.1	25,000
15 (Polym.15)	1.0	54.2	24	1.8	20	0	12,000	1.1	16,000
16 (Polym.16)	4.4	57.2	14.4	4	20	٥	12,000	1.1	24,000
17 (Polym.17)	3.2	62.4	14	1.4	20	0	12,000	1.1	20,000
18 (Polym.18)	0	52	2	8	20	0	12,000	1.1	14,000
19 (Polym.19)	٥	64	1	8	20	0	12,000	1.1	14,000
20 (Polym-20)	5	70	16	4	5	٥	11,000	1.5	25,000
21 (Polym_21)	5	37	17	3	38	0	7,000	1.2	20,000
22 (Polym.22)	4	65	18	5	10	0	13,000	1.2	21,000
23 (Polym.23)	5	64	20	8	4	1	12,000	1.2	28,000
24 (Polym.24)	0	56	20	4	20	0	12,000	1.1	14,000
25 (Polym.25)	12	68	0	0	20	0	12,000	1.1	48,000
26 (Polym.28)	2	ь0	22	6	20	D	12,000	1.1	25,000

P (HS/MMA):ポリ (ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)

【0278】[実施例、比較例]上記合成例で得られた高分子化合物(Polym.6~17、Polym.20~23、26)をベース樹脂、下記式(PAG.1~15)で示される酸発生剤、下記式(DRR.1~4)で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式(ACC.1、2)で示される分子内に三C・COOHで示さ 40れる基を有する芳香族化合物、下記式(DYE.1、2)で示される紫外線吸収剤から選ばれるレジスト材料用成分を溶剤に溶解し、表2、3に示す組成でレジスト液を調合した。必要に応じて、界面活性剤フロラード「FC 430(住友スリーエム(株)製)」0.1部を加え、成膜性を改善した。

【0279】また、比較のため、上記合成例で得られた高分子化合物(Polym.18、19、24、25)をベース樹脂として上記と同様にレジスト液を表4に示す組成で調合した。

【0280】これら各組成物を0.1 μ mのテフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した。これをシリコンウエハー上へスピンコーティングし、このシリコンウエハーを100℃のホットプレートで90秒間ベークした。

40 【0281】そして、エキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR-2005EX NA=0.5)を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。【0282】得られたレジストパターンを次のように評価した。まず、感度(Eth)を求めた。次に0.24μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量(感度:Eop)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。同一露

			•
			•
			•

光量での露光から加熱処理までの時間経過(PED)を 2時間とした際の解像度も観察した。また、解像したレ ジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観 祭し、耐熱性試験として、このレジストパターンを13 0℃で10分間ホットプレート上にて加熱し、加熱前後* * でのパターン形状の変化を観察した。

【0283】レジスト組成を表2~4、実施例の評価結果を表5並びに比較例の評価結果を表6に示す。

$$(CH_3)_3CO$$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$

OC(CH₂),

				,
				•

$$(CH_3)_2N - \bigcirc -S \cdot CF_3 - SO_3$$

$$OC(CH_3)_3$$
(PAG.8)

$$OC(CH_3)_3$$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$
 $OC(CH_3)_3$

[0286]

【化92】

		-
		•
		•

(PAG.11)

140

(PAG.12)

(PAG.13)

(PAG.14)

(PAG.15)

[0287]

【化93】

		•	

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_4 \qquad CH_5 \qquad$$

(DRR.3)

tert-プトキシカルボニル基 平均置換率50%

[0288]

ACC.1

[0289]

【化95】

				•
				•

COOC(CH*)*

DYE.1

144

(DNQ)/(H)+(DNQ)=0.50

DYE.2

[0290]

【表2】

<u></u>	 			
			•	
				•

実] 	レジスト		〔括弧内:組成比(単位:	(重量部)	
差例	ペース 樹 脂	酸発生剤	洛解制御料	塩基性化合物	その他の 番加剤	有機溶剤
1	Polym.6 (80)	PAG.1 (3)	-	-	-	PGMEA (530)
2	Polym.7 (80)	PAG.2 (3)	_	-	-	PGMEA (530)
3	Polym.8 (80)	PAG.3 (3)	-			DGLM (300)
4	Polym.9 (80)	PAG.4 (3)	_	トリエタノールアミン (0.1)	-	PGMEA (530)
5	Polym.10 (80)	PAG.5 (3)	_	2-ヒドロキシピリジ ン (0.11)		PGMEA (530)
6	Polym.11 (80)	PAG.6 (3)	DRR.1 (16)	テトラエチレンジアミ ン (0.09)		PGMEA (530)
7	Polym.12 (80)	PAG.1 (3.5) PAG.8 (0.5)	DRR.3 (16)	キノリン (0.09)	-	EIPA (580)
8	Polym.13 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	N-エチルジエタノール アミン (0.1) ピペリジンエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
9	Polym.14 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	トリエタノールアミン (0.1) 1.8 – ジアザビシクロウ ンデセン (0.05)	ACC.1 (0.5)	PGMEA (530)
10	Polym.15 (80)	PAG.9 (2) PAG.7 (1)	-		-	EL/BA (510)
11	Polym.16 (80)	PAG.9 (2) PAG.10 (1)	DRR.4 (8)	N,N - ジメチルアセトア ミド (5.0)	_	FI./BA (510)
12	Polym.15 (50) Polym.17 (30)	PAG. 1 (4)	-	トリプチルアミン (0.03)	_	PGMEA (530)
13	Polym.14 (35) Polym.19 (45)	PAG.9 (4)		N.N – ジェチルエタノ・・ ルアミン (0.1)	ACC.1	PGMEA/ BL (530)

	•	•

	147					148
実施	<u> </u>	レジスト	材料組成物	(括弧内:組成比(単位:	: 重量部)]	
例	ベース 樹 Ngi	股 売生剤	溶解制御剂	塩基性化合物	その他の 添加剤	有機溶剂
14	Polym.13 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	N.N.N'.N' -テトラメチ ルエチレンジアミン (0.05)	DYE.1 (1.2)	PGMEA (530)
15	Polym.14 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
16	Polym.15 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)			ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
17	Polym.18 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYF.2 (4) ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
18	Polym.6 (80)	PAG.1 (1) PAG.13 (1)	DRR.1 (4) DRR.3 (4)	N - メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA/ EP (530)
19	Polym.6 (80)	PAG.1 (1) PAG.14 (1)	DRR.2 (4) DRR.4 (4)	N - メチルピロリドン (0.06)		PGMEA/ CH (530)
20	Polym.28 (80)	PAG.1 (2)	-	トリス {2- (2-メトキ シメトキシ) エチル} ア ミン (0.1)	ı	PGMEA (530)
21	Polym.7 (80)	PAG.1 (2)	-	N - メチルピロリドン (0.05)	_	PGMEA (530)
22	Polym.17 (80)	PAG.1 (1.5)	-	トリエタノールアミン (0.08)	-	PGMEA (530)
23	Polym.20 (80)	PAG.1 (I) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
24	Polym.21 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYF.2 (4)	PGMEA (530)
25	Polym.22 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	-	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
28	Polym.23 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)		ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)

[0292]

【表4】

				- · · · -				
比較例	レジスト材料組成物〔括弧内:組成比(単位:重量部)〕							
	ペース	職発生剤	溶解制即剂	维基性化合物	その他の 添加剤	有機溶剤		
1	Polym.18 (80)	PAG .1 (2)	-	N - メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)		
2	Polym.19 (80)	PAG.1 (2)	_	N メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)		
3	Polym.24 (80)	PAG.1 (2)	-	Nーメチルピロリドン (0.05)		PGMEA (530)		
4	Polym.25 (80)	PAG.1 (2)		N - メチルピロリドン (0.05)	-	PGMEA (530)		

DGLM: ジエチレングリコールジメチルエーテル EL/BA:乳酸エチル (85重量%) と酢酸プチル

EIPA:1·エトキシ 2-プロパノール 50 (15重量%) の混合溶液

		•

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート

PGMEA/EP:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (90重量%) とピルビン酸エチル (10重量%) の混合溶液

PGMEA/CH:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(90重量%)とシクロヘキサノン *

* (10重量%) の混合溶液

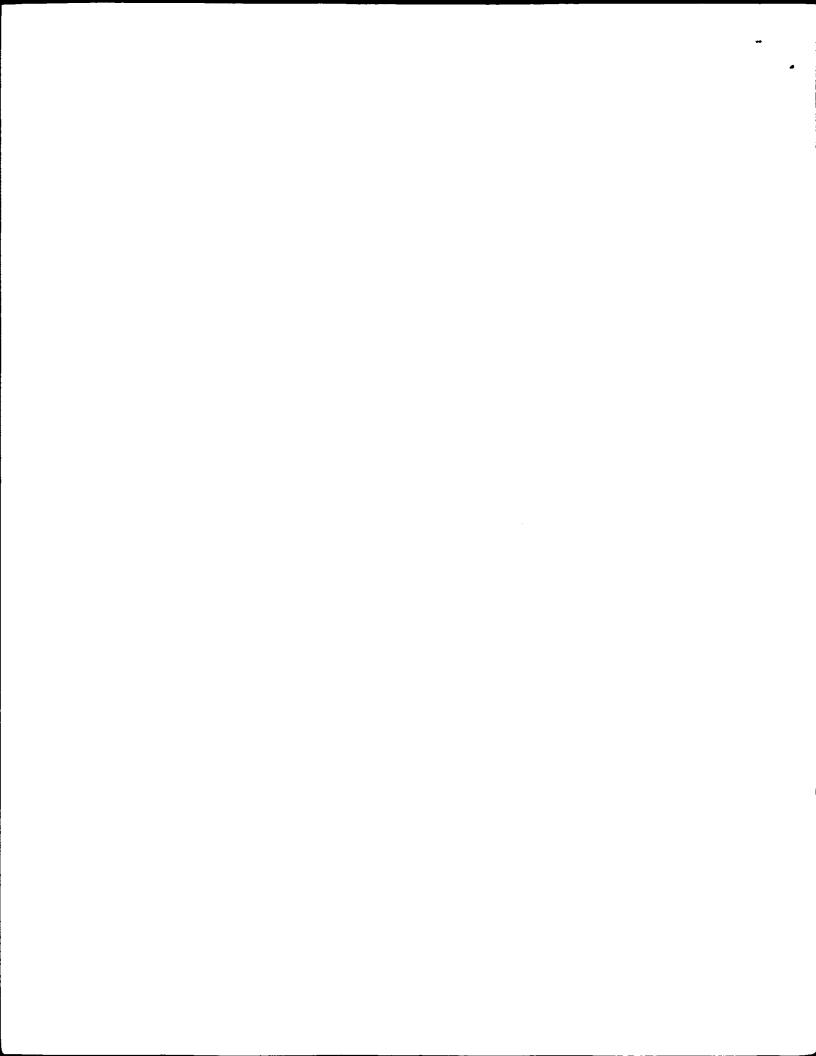
PGMEA/EL:プロピレングリコールモノメチルエーデルアセテート (70重量%) と乳酸エチル (30重量%) の混合溶液

[0293]

【表5】

実施	感度 :	解像的	(μm)	即時/PED2時間	耐熱性
例	(mJ/cm²)	此時	PED2時間	のプロファイル	B) MYCL
1	6.0	0.20	0.20	矩形	0
2	7.0	0.20	0.20	矩形	0
3	8.0	0.20	0.20	矩形	0
4	30.0	0.18	0.20	矩形	O
5	35.0	0.18	0.20	矩形	0
6	25.0	0.18	0.18	矩形	0
7	18.0	0.18	0.18	矩形	0
8	31.0	0.18	0.18	矩形	0
9	30.0	0.18	0.18	矩形	0
10	26 .0	0.18	0.18	矩形	0
11	20.0	0.18	0.18	矩形	0
12	24.0	0.18	0.18	矩形	0
13	22.0	0.18	0.18	矩形	0
14	23.0	0.20	0.20	若干順テーパー	0
15	24.0	0.20	0.20	若干順テーパー	0
16	23.0	0.20	0.20	若干職テーパー	0
17	24.0	0.20	0.20	若干瓶テーパー	0
18	19.0	0.18	0.18	矩形	O
19	20.0	0.18	0.18	矩形	0
20	20.0	0.18	0.18	矩形	0
21	21.0	0.18	0.18	姓洸	0
22	28.0	0.20	0.20	矩形	0
23	24.0	0.18	0.18	矩形	0
24	20.0	0.18	0.18	矩形	0
26	24.0	0.20	0.20	矩形	0
26	18.0	0.18	0.18	矩形	0

耐熱性 〇:加熱前後のパターン形状の変化なし



151

比較	遊度: Eop (mJ/cm ³)	: 解微度 (μ m)		即時/PED2時間	计条件	
例	(mJ/cm²)	御時	PED2 NI	のプロファイル	MANAGE	
1	20.0	0.22	0.20	<u>矩形/</u> 逆テーパー	×	
2	22.0	0.22	解像せず	矩形/ 解像せず	×	
3	21.0	0.22	0.26	<u>矩形/</u> T-トップ	×	
4	17.0	0.36	0.24	矩形/ 逆テーパー	0	

20

耐熱性 ○:加熱前後のパターン形状の変化なし ×:加熱後、熱量れのためパターン劣化

【0295】次に、上記実施例1、4、11、14のレジスト組成物に、アセチレンアルコール誘導体として下記構造式のサーフィノールE1004(日信化学工業(株)製)を全体の0.05重量%となるように添加したレジスト組成物につき、パーティクル(異物)の増加に関する保存安定性を観察した。結果を下記表7に示す。この際、液中パーティクルカウンターとしてKLー20A(リオン(株)製)を使用し、40℃保存による加速試験での0.3μm以上のパーティクルサイズについてモニターした。

[0296]

【化96】

サーフィノールE1004

*【0297】 【表7】

$$m' + n' = 3.5$$

 !		進過直後(個/ml)	無添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)	添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)
	1	4	25	6
実	4	5	23	8
実施例	11	4	18	4
	14	4	22	5

フロントページの続き

HO1L 21/027

(51) Int. Cl. 4

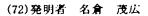
識別記号

FΙ

HO1L 21/30

502R

	<u> </u>	
		<u>.</u>



新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28 1 借越化学工業株式会社合成技術研究所内 (72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

		•